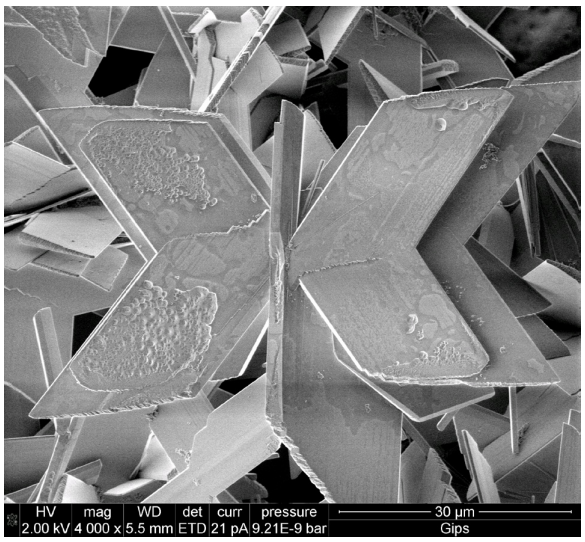
F.A. Finger – Institut für Baustoffkunde

Bauhaus – Universität Weimar



Aufnahme:
Dr. B. Möser

W E I M A R E R G I P S T A G U N G

Weimar Gypsum Conference

Веймарская гипсовая конференция

30. – 31. März 20114

Weimar

Bundesrepublik Deutschland

TAGUNGSBERICHT

A.Tulaganow, A. Muchitdinow, Kh. Kamilov, B. Tulaganow, Sh. Kamilov

Produktion von Gips und Gipserzeugnissen in Usbekistan

Zurzeit werden die langfristigen Programme zur nationalen Kaderausbildung, Wohnungsbau und Bau von Sozialgebäuden durchgeführt. In diesem Zusammenhang ist die beschleunigte Entwicklung der Baustoffindustrie von besonderer Bedeutung.

In der heutigen Bauindustrie Usbekistans erhöht sich der Anteil der Baustoffe, Erzeugnisse und Konstruktionen, deren Verwendung zur Einsparung von Energieressourcen, Verbesserung der ökologischen Eigenschaften und Beachtung der Sicherheitsvorschriften beiträgt. Die Baustoffe und Erzeugnisse, die in der Republik Usbekistan aus Gipsrohstoffen produziert werden (trockene Baugemische, Gipskartonplatten- und Gipsfaserplatten, Gips-Wandbauplatten u. a.), entsprechen diesen Anforderungen in vollem Maße. Das Ausmaß des Gipsstoffeinsatzes ist in den hochentwickelten Ländern im Vergleich zu Ländern mit der Übergangsökonomik in der Regel bedeutend höher (Tab.1).

In der Republik Usbekistan sind mehr als 500 Lagerstätten erkundet, wo die Steine, Gips, Kalksteine, Keramsit, Betonzuschlagstoffe sowie die Rohstoffe für Ziegel-und Zementproduktion gewonnen werden.

Die Republik Usbekistan mit ihren Rohstoffressourcen für Baustoffproduktion hält in der zentralasiatischen Region die Spitze. In der Tab. 2 sind die Angaben zu Rohstoffen für Produktion von Baustoffen, Bauerzeugnissen und Konstruktionen angeführt.

Tab.1: Entwicklungsstand der Gipsindustrie in einigen Ländern

Land	Gipsrohstoffgewinnung und -verarbeitung		Gipskartonplattenproduktion und-verbrauch	
	insgesamt, Mio. t.	Je Kopf der Bevölkerung, kg/per.	insgesamt, Mio. m^2	je Kopf der Bevölkerung, m^2/per.
USA	20,0	70	3500	12,0
Deutschland	2,0	25	360	4,4
Japan	5,5	45	680	5,3
China	8,5	6	300	0,2
Kasachstan	-	-	12	0,8
Russland	6.0	40	160	1,1
Usbekistan [1)]	0,35	13	7,2	0,27

1) Annäherungswerte, 2010

Tabelle 2 : Rohstoffe für die Baustoffindustrie der Republik Usbekistan*

Rohstoff	Erkundete Anzahl	Lagerstätten Vorräte	Nutzungsdauer in Jahren
Zementrohstoffe	26	1.178 Mio. t	
darunter - Karbonatgestein	11	620 Mio. t	70
- Tongestein	12	504 Mio. t	221
Verblendstein	29	250 Mio. m^3	143
darunter - Marmor, Marmorkalkstein	17	30 Mio. m^3	112
- Granit, Grandiorite	10	158 Mio. t	271
- Travertinähnlicher Kalkstein	1	59 Tsd. m^3	27
Ziegelrohstoff	160	418 Mio. m^3	142
Leichtzuschlagrohstoff	10	119 Mio. m^3	2528
Mauerstein	2	10 Mio. m^3	78
Inerte Materialien	125	1.404 Mio. m^3	57
darunter -Sandstein- und Kiesmaterialien	66	870 Mio. m^3	52
- Barchansande	23	174 Mio. m^3	
- Baustein	36	360 Mio. m3	162
Gips	8	79 Mio. t	254
Glasrohstoff	2	9 Mio. t	103
darunter - Quarzsande	1	8 Mio. t	110
- Dolomit	1	1 Mio. t	75

*Nach Angaben von Staatlichen Komitees für Geologie und Mineralische Ressourcen.

In Usbekistan gibt es sowohl natürliche Gipsrohstoffe als auch gipshaltige Abfälle. Das Ferganaer Tal und die Gebiete Buchara, Kaschkadarja, Surchandarja und Samarkand haben bedeutende Vorräte an Gipsrohstoffen. In den Gebieten Dshizak und Syrdarja und in Karakalpakien gibt es Gantsch-Lagerstätten. Bei der Bestimmung des

Vorratsumfanges (108 Mio. t.) wurden die Rohstoffe von Klassen A+B+C_1 berücksichtigt. In Usbekistan werden die Gipslagerstätten „Mamadshurgatin“ (Vorrat: 46,2 Mio. t.) und „Kungurtau“ (Vorrat: 18,9 Mio. t.) abgebaut. Infolgedessen kann man sagen, dass der Gipsrohstoff in der Republik Usbekistan in bedeutenden Mengen und allerorts vorhanden ist.

Die chemische Zusammensetzung einiger Gipsarten ist in der Tab. 3 angegeben. Die Gipsrohstoffe von einigen Lagerstätten enthalten große Mengen von Kalziumsulfat-Doppelhydrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Außer den erkundeten Gipslagerstätten sind die bedeutenden Phosphogipsmengen (Abfälle, die bei der Superphosphatproduktion anfallen) in Usbekistan konzentriert. Die bedeutenden Mengen von solchen Abfällen fallen beim Betrieb der Chemiewerken Almalyk und Samarkand an. Der jährliche Zuwachs des Umfangs der Phosphogipshalden (62,2 Mio. t.) liegt in der Höhe von 3-4 Mio. t.

Verfügbar sind auch 80 Mio. t. Phosphogips (Abfallprodukt der Düngemittelproduktion; Chemiewerke in Almalyk: 45 Mio. t., in Samarkand: 25 Mio. t., in Novokokand: 10 Mio. t.). Jährlich fallen die Phosphogipsabfälle an: Almalyk: 2,57 Mio. t., Samarkand: 1,58Mio. t., Novokokand: (z. Z. außer Betrieb). Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung des Phosphogipses (in %): Cao – 26; SiO_2 – 15; Al_2O_3 – 0,3; Fe_2O_3 – 0,2; MgO – 0,1; P_2O_5 – 1,2; Fluoride – 0,1-0,4.

Tab. 3: Chemische Gipssteinzusammensetzung

Anteil, %							
CaO	MgO	SO_2	H_2O	R_2O_3	O_2	unlöslicher Rückstand	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Lagestätte Kamybaschin (Gebiet Fergana)							
26,6-41,0	Spuren-0,27	31,3-48,8	13,3-21,0	0,02-4,0	0,0-3,47	0,03-7,3	83,32-96,85
Lagerstätte Sirbulak-Kungurtau (Gebiet Samarkand)							
30,97-32,92	0,0-1,32	41,26-46,6	18,44-20,82	0-1,42	-	0,2-7,24	95,0-98,0
Lagerstätte Mamadshurgatin (Gebiet Buchara)							
31,84-32-85	0-0,62	40,68-46,31	20,69-21,24	-	0,1-1,48	0-2,4	90,04-99,57

Zurzeit werden die Gipsbindemittel von Klassen Г2- Г20 in großen Mengen für dekorative Zwecke (als Ausstattungsbaustoffe, Gantsch -und Alabasterschnitzwerke, Stuckdekorationen, Gesimse, Stalaktite) eingesetzt. Die Anhydritbindemittel werden zurzeit nicht produziert. Die Klimaverhältnisse in Usbekistan sind für Einsatz solcher Gipsbindemittel günstig.

Dynamik der Gipsproduktion

Im Jahre 2002 begann die AG „Usstroimaterialy“ die Arbeit zur Geldbeschaffung, um gemeinsam mit der Firma „Knauf“, die das Aktienkontrollpaket der offenen Aktiengesellschaft „Bucharagips“ besitzt, die Produktion von Gipspappenplatten zu organisieren. Seit 2005 entwickelt die Firma „Knauf“ die Gipsproduktion in Usbekistan aktiv. Die Investitionsverpflichtungen des Auslandsinvestors sehen die Modernisierung der Grubenausrüstung, Organisation von Produktion von Qualitätsgips und trockenen Baugemischen (und in der Zukunft auch die Organisation von Produktion von Knauf-Systemen) vor. Zurzeit ist die Produktion von geringen Mengen von Gipskartonplatten in den Gebieten Andishan, Nawoi, Taschkent und in der Stadt Taschkent geschaffen.

In Usbekistan sind 15 Betriebe mit der Jahreskapazität von 38 Mio. m^2 Gipskartonplatten in Betrieb. Die Firma „Knauf“ plant, im laufenden Jahr den Betrieb für Produktion von Gipskartonplatten mit der Jahreskapazität von 20 Mio. m^2 in Betrieb zu nehmen.

Das usbekisch-amerikanische Joint Venture „Building Technologies“ hat die Technologie der Produktion von Gipsdeckenplatten „Armstrong“ angeeignet. Es ist geplant, die neuen Kapazitäten für Produktion von neuen Ausstattungsbaustoffen in Betrieb zu nehmen (Produktion von Gipspappenplatten: Gebiete Samarkand und Surchandarja; Produktion von trockenen Ausstattungsgemischen: Gebiet Taschkent; Alabaster – und Baukalkproduktion: Gebiete Kaschkadarja, Samarkand und Taschkent). Heute produzieren 40 Betriebe für Produktion von trockenen Baugemischen (Jahreskapazität: 185 Tausend t.) in Usbekistan ca. 20 Erzeugnisarten.

Bei der Projektierung und Bau von Gebäuden und Bauwerken in den Erdbebengebieten ist es notwendig, die allgemeinen Prinzipien der Erdbebensicherheit unter Berücksichtigung der einzusetzenden Baustoffe (insbesondere Gipsbaustoffe), Erzeugnisse und Bauweisen einzuhalten. Eins dieser Prinzipien, das die Belastungsverringerung vorsieht, kann dadurch eingehalten werden, dass die leichteren und festeren Baustoffe und Baukonstruktionen mit einer optimalen dynamischen Steifigkeit und Dämpfung eingesetzt werden, und sich infolgedessen die Konstruktionsmasse verringert.

Die leichten Baustoffe für Herstellung von Trag-und Umfassungswänden sind heute auch wirksame erdbebenfeste Baustoffe.

Die Zwischenwände (300x600x80 mm) aus den Gips-Wandbauplatten werden in geringen Mengen produziert. Die Zwischenwände werden als innere Tragwände (d.h. als Wände zwischen den Zimmern und Wohnungen und Wände zwischen den Wohnräumen und Korridoren, Dielen u.a.) in den Räumen mit der normalen Lufttemperatur und -feuchtigkeit und mit einem nicht aggressiven Medium verwendet.

Die langen Gips-Wandbauplatten werden aus den Einzelteilen und vertikalen tragenden Verstärkungselementen zusammengestellt, die aus Metall, Beton und anderen Werkstoffen hergestellt und mit den tragenden Bauelementen eines Gebäudes sicher verbunden sind. Die Zwischenwände werden miteinander und mit den Konstruktionselementen eines Gebäudes mit Hilfe von metallischen Verbindungsstücken verbunden. Bei der Errichtung der Zwischenwände werden die Platten auf die spezielle Klebeschicht so gelegt, dass die Rippen nach oben gerichtet sind. Dabei werden die Platten in den anliegenden Reihen unbedingt verbunden. Solche Konstruktionen aus den Gips-Wandbauplatten sind für die Regionen gedacht, wo die Erdbebenmagnitude bis zu 7-9 erreichen kann.

Heute ist der Baustoffmarkt der Republik Usbekistan mit allen Arten von Inlands- und Auslandsbaustoffen gesättigt. Der Baustoffanteil am Börsengeschäftsumfang bleibt in den letzten Jahren praktisch unverändert, während der Absatzumfang in absoluten Kennziffern wächst stets zu. Dabei erweitert sich das Warensortiment. Der größte Anteil am Verkaufsumfang entfällt auf Zement (3/4 des Baustoffmarktes). Der Absatz von vorgefertigten Stahlbetonerzeugnissen, Baugips sowie von inerten und anderen Baustoffen am Börsenmarkt nahm bedeutend zu. Obwohl die Selbstkosten der Baustoffe relativ niedrig sind, ist es notwendig, den großen Baustoffbedarf und die Erhöhung der Energieträgerpreise, die zur Transportkostenerhöhung führt, zu berücksichtigen. In diesem Zusammenhang müssen die Forscher dem Einsatz örtlicher Rohstoffe eine besondere Aufmerksamkeit schenken und ihre Anstrengungen auf die Schaffung von Anlagen mit niedriger Kapazität zu richten. Das wird zur Verringerung der Versorgungsweite und Erhöhung der Abbaurentabilität und Konkurrenzfähigkeit beitragen. Solches Herangehen ist unter den Bedingungen Usbekistans von besonderer Bedeutung, da 60% seiner Bevölkerung auf dem Lande wohnen.

Unter Bedingungen der heutigen Erhöhung der Energieträgerpreise ist der Energieverbrauch ein wichtiges Kriterium bei der Berechnung der Rentabilität der Baustoffproduktion. Die vergleichende Bewertung der Energieaufwände bei der Produktion von einigen Bindemitteln (Tab. 3) zeigt, dass der Energieverbrauch bei der Produktion von Gipsbindemitteln im Vergleich zum Energieverbrauch bei der Kalk-und Zementproduktion bedeutend höher ist.

Tab. 4: Hauptkennziffern der Bindemittelproduktion (laut Inlandsquellen)

Bindemittel	Verbrauch je 1t. Bindemittel		
	Rohstoff	Brennstoff, 1kg Einheitsbrennstoff,	Elektroenergie, kWh
Portlandzement M400	1,6	150	108
Stückkalk	1,7	125	15
Baugips	1,25	40	2,5

Die Angaben zu Energieaufwänden bei der Produktion von Wandbaustoffen unter Einsatz verschiedener Bindemittel (Tab. 5) sind von gewissem Interesse.

Tab. 5: Durchschnittliche Energieaufwände je Produktionseinheit bei der Produktion von kleinformatigen Wandbaustoffen (einschließlich der Rohstoffaufbereitung)

Wandbaustoff	Energieaufwand	
	J/1000St	%
Ziegel	8,84	100
Kalksandstein	3,59	41
Hohlziegel aus leichtem Portlandzementbeton	2,8	32
Ziegel aus dem Gassilikatbeton	2,8	32
Wandgipsstein: bei der Naturtrocknung bei künstlicher Trocknung	 2,65 5,5	 30 62

Abschließend sei es betont, das die Neuerungen auf dem Gebiet der Schaffung von neuen Betrieben für Produktion von Baustoffen, Erzeugnissen und Konstruktionen unter Einsatz der Gipsrohstoffe sowie die Neuerungen, die mit der Anwendung neuer Bauverfahren verbunden sind (d.h. die Neuerungen, die mit den bedeutenden Investitionen verbunden sind), sehr wichtig sind.

Literatur

1. Grigorenko M.W. Die Perspektiven des Einsatzes der Mehrkomponenten-Systeme in heutigem Bauwesen. Die Baustoffe und -erzeugnisse und Probleme ihrer Produktion. Unterlagen der Internationalen wissenschaftlich-praktischen Konferenz (26.-27. April 2006). Samarkand, 2006, S.7-10
2. Autorenkollektiv: Dalimow T.N., Schajakubow T.Sch. u.a. Die Geologie und Bauschätze der Republik Usbekistan. Taschkent, Universität, 1998. S.723
3. Mineralische Rohstoffe in Usbekistan. Branchenübersicht. Bundesstelle für Außenhandelsinformation. Köln/Berlin. 1996. S. 16
4. Hakimow Sch.A., Plachtii K.A. Gips-Wandbauplatten in den Erdbebengebieten. Informationsblatt „Wissenschaftlich-technische Leistungen“. Taschkent, 1990, S.2

Verfasser:

A.Tulaganow, Prof. Dr.-Ing. habil
Kh. Kamilov, Dr.-Ing.
B. Tulaganow,
Sh. Kamilov
Taschkenter Hochschule für Architektur und Bauwesen.
Navoi Str. 13. 100011 Taschkent,
Usbekistan

A. Muchitdinow, Dr.-Ing.
AG “Uzstroimaterialy”,
Mirakilova Str. 68. Taschkent,
Usbekistan

S. Förthner

Auswirkungen von Änderungen der Gipsmorphologie auf Abbindeprozess und Festkörpereigenschaften von Gipsbaustoffen

Die Erhärtung von Calciumsulfat-Halbhydrat bei Zugabe von Wasser beruht auf dessen Umwandlung zum Dihydrat aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten (Halbhydrat 9,4 g/L, Dihydrat 2,6 g/L bei 20 °C). Zunächst löst sich das Halbhydrat auf und kristallisiert anschließend in Form von meist nadel- oder schwalbenschwanzartigen Dihydratkristallen wieder aus. Dabei verwachsen und verzahnen sich die einzelnen Kristalle und bilden eine starre, belastbare Festkörperstruktur aus. Die Anwesenheit von Additiven während der Kristallisationsreaktion wirkt sich teilweise signifikant auf den Dihydrat-Kristallhabitus aus. Hierfür reichen oft schon minimale Zugabemengen. Eine geänderte Kristallmorphologie hat Auswirkungen auf die Vernetzungseigenschaften der Kristallite und somit Einfluss auf das mechanische Verhalten der erhärteten Gipsbaustoffe. Meist ist der Grund für den Einsatz von Additiven nicht der morphologische Effekt, sondern deren maßgebliche Beeinflussung des Abbindeverlaufs des Bindemittels.

Für die Untersuchungen wurde ein in einer Claudius-Peters-Mühle erbranntes Calciumsulfat-Halbhydrat aus Naturgips eingesetzt. Das Wasser-zu-Gips-Verhältnis betrug 0,6. Die Additivkonzentrationen sind prozentual auf die jeweilige Halbhydratmasse aufzuschlagen und betrugen für Natriumcitrat 0,5 %, für Natriummetasilicat 2 % und für Weinsäure 0,05 %. Die Additive wurden im Wasser gelöst mit vorgelegt. Der Weinsäure wurden weiterhin zehn Moläquivalente Natriumhydroxid (Löslichkeit von Calciumhydoxid in Wasser ist zu gering) zugegeben, um die Deprotonierung zum wirksamen Säureanion sicherzustellen.

Morphologieänderung

Die Abbildungen 1-4 zeigen Morphologien der Gipskristalle anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

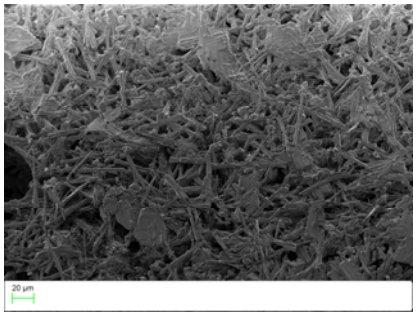


Abbildung 1: Nullprobe

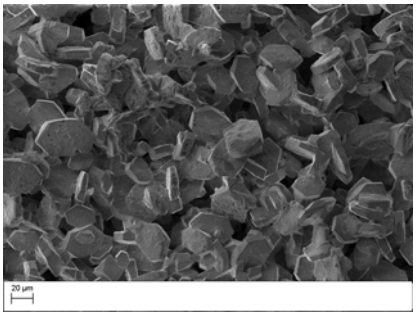


Abbildung 2: Natriumcitrat

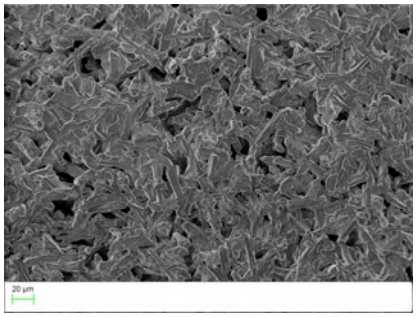


Abbildung 3: Natriummetasilicat

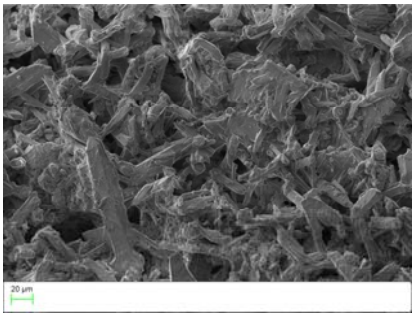


Abbildung 4: Weinsäure

Im Vergleich zur Nullprobe ändert Natriumcitrat die Morphologie hin zu hexagonalen Plättchen. Bei Natriummetasilicat werden die Nadeln etwas dicker und kürzer, sind aber untereinander stärker verwachsen. Der Zusatz von Weinsäure ergibt deutlich größere und massivere Nadeln.

Entscheidend für die Gestaltveränderung der Dihydratkristalle ist neben der Art des Additives dessen Konzentration. Die Abbildungen 5-7 zeigen dies exemplarisch an einer Konzentrationsreihe mit Weinsäure.

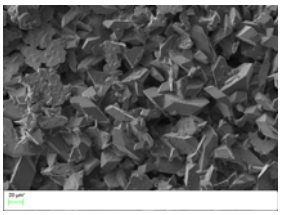


Abbildung 5 : 1,25 % Weinsäure

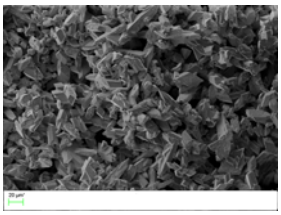


Abbildung 6: 0,5 % Weinsäure

Abbildung 7: 0,25 % Weinsäure

Ultraschallmessverfahren

Zur Verfolgung und zum Vergleich von Abbindeverläufen eignet sich das Ultraschallmessverfahren. Dieses bietet die Möglichkeit einer kontinuierlichen Detektion der Geschwindigkeit eines Ultraschallpulses durch die erhärtende Probe. Mit fortschreitender Dihydratkristallisation und Ausbildung von Kontaktpunkten zwischen den Kristallen steigt die Schallgeschwindigkeit durch den Messkörper an. Die Ableitungen der Messkurven für die Nullprobe und die oben genannte Versuchsreihe sind in Abbildung 8 gezeigt. Das Steigungsmaximum wird bei Natriummetasilicatzusatz am schnellsten erreicht. Es beschleunigt die Abbindereaktion, wohingegen Weinsäure und Natriumcitrat, verzögernd wirken. Folglich sind deren Maxima zu späteren Zeiten hin verschoben.

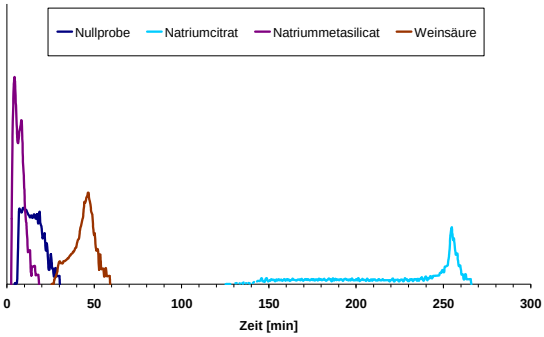


Abbildung 8

Rheologie (DMA)

Während des Abbindeprozesses bildet sich eine zunehmend stärker vernetzte Festkörperstruktur aus. Diese Strukturbildung kann durch eine dynamisch-mechanische-Analyse (DMA) im Oszillationsversuch mit einem Rheometer direkt verfolgt werden. In die Probe wird unter Verwendung eines Platte-Platte-Messsystems die Deformation $\gamma(t)$ in Form einer Sinusschwingung eingetragen. Die dazu nötige Schubspannung $\tau(t)$ wird als Antwortsignal der Probe auf die erzwungene Deformation detektiert. $\tau(t)$ ergibt ebenfalls eine Sinusschwingung gleicher Frequenz, die allerdings um den Phasenverschiebungswinkel δ phasenverschoben oszilliert. δ sagt etwas über das grundlegende rheologische Verhalten einer Probe aus und bewegt sich im Wertebereich $0° \leq \delta \leq 90°$. Für δ-Werte > 45° dominiert das viskose Verhalten und man spricht von einer viskoelastischen Flüssigkeit. Materialien mit Werten < 45° heißen viskoelastische Festkörper. Von ideal viskosem bzw. ideal elastischem Verhalten spricht man bei Werten für $\delta = 90°$ bzw. $\delta = 0°$. Der Quotient aus $\tau(t)$ und $\gamma(t)$ bezeichnet das komplexe Schubmodul G* und kann als Steifigkeitsäquivalent verstanden werden. [1]

Während der Reaktion, bei der die Probe zunehmend erhärtet, sinkt der Phasenverschiebungswinkel und konvergiert gegen Null (Abbildung 9). Abhängig vom zugesetzten Additiv erfolgt der Abfall beschleunigt oder verzögert im Vergleich zur Nullprobe. Dabei sinken die Werte nicht kontinuierlich, sondern erreichen vor allem bei Natriumcitratzugabe zeitweise einen Plateauwert. Weinsäure hat nach einem anfänglichen Abfall sogar eine kurzzeitige Erhöhung von δ zur Folge. Der Flüssigkeitscharakter nimmt also vorübergehend wieder zu.

Abbildung 10 zeigt den Verlauf des komplexen Schubmoduls G^*. Mit fortschreitender Hydratation steigt auch die Steifigkeit der Probe und erreicht schließlich für die einzelnen Additive unterschiedliche Maximalwerte, wobei die Werte der beiden verzögerten Proben dabei unterhalb der Nullprobe bleiben. Natriumcitrat führt zunächst zu einer nur mäßig ausgeprägten Strukturbildung, die im weiteren Verlauf stark ansteigt und schließlich in einem Plateau ausläuft.

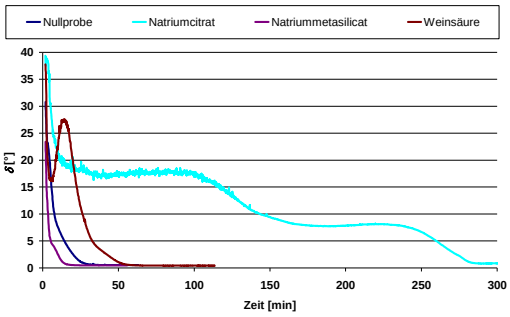


Abbildung 9: Phasenverschiebungswinkel δ

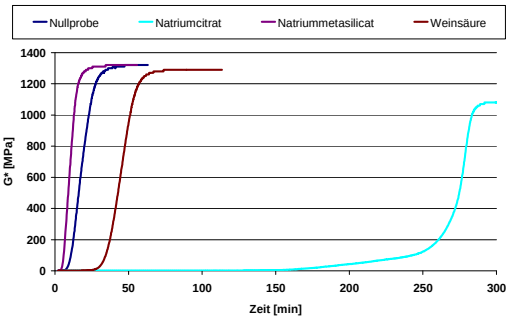


Abbildung 10: komplexer Schubmodul G^*

Kalorimetrie

Da die Umwandlung von Calciumsulfat-Halbhydrat zum Dihydrat ein exothermer Vorgang ist (ΔH = -19300 J/mol [2]), lässt sich die Reaktion über die freigesetzte Wärmemenge verfolgen. Abbildung 11 zeigt die zugehörigen Wärmeflusskurven der kalorimetrischen Messungen (Messungen durchgeführt bei BASF Trostberg). Die beschleunigende Wirkung von Natriummetasilicat und die Verzögerung durch Weinsäure und Natriumcitrat finden sich auch hier wieder. Bei der Hydratation mit Weinsäure tritt vor dem Hauptmaximum ein zweites, kleineres Wärmeflussmaximum auf. Dieses fällt zeitlich mit dem Anstieg des Phasenverschiebungswinkels in der DMA zusammen. Die dort gefundene stufenförmige Entwicklung von δ findet sich in der Kalorik der Reaktionen nicht wieder.

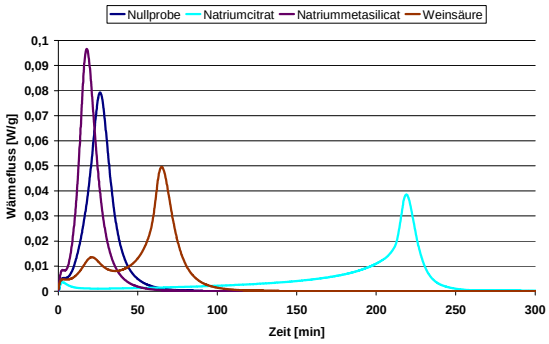


Abbildung 11: Kalorimetrie

In situ-Ramanspektroskopie

Der Phasenbestand bezüglich Halbhydrat und Dihydrat bei einer abbindenden Probe lässt sich quantitativ mittels *In situ*-Ramanspektroskopie verfolgen (Messungen: TU Bergakademie Freiberg). Abbildung 12 zeigt, wie mit zunehmender Hydratation die Valenzschwingung von Halbhydrat verschwindet und gleichzeitig die neue Bande des Dihydrats zunimmt. Über eine vorherige Kalibrierung lässt sich aus den Schwingungsspektren die Phasenzusammensetzung berechnen. In Abbildung 13 wird der zeitliche Verlauf des Halbhydratanteils bei der Gipsbildung dargestellt. Während die Nullprobe und der Versuch mit Natriummetasilicat eine sofortige Dihydratbildung

zeigen, bleibt der Anteil von Halbhydrat in der Probe mit Natriumcitrat über längere Zeit konstant und sinkt dann mit zunehmender Geschwindigkeit ab.

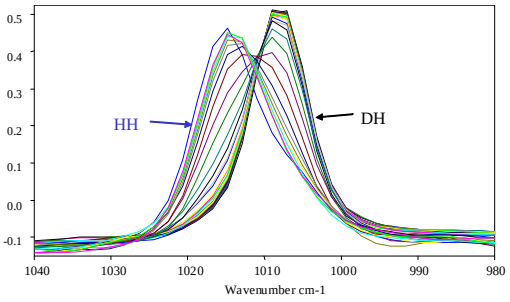


Abbildung 12: Valenzschwingungsverschiebung

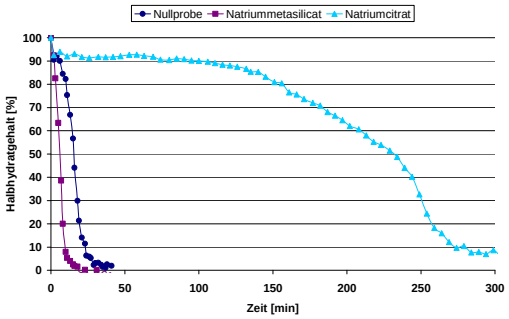


Abbildung 13: zeitliche Entwicklung des Halbhydratanteils

Mechanische Kennwerte

Zur Ermittlung der mechanischen Kennwerte wurden Normprismen entsprechend DIN EN 13279-2 [3] hergestellt und geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet. Natriummetasilicat verbessert die Biegezug- und Druckfestigkeiten minimal. Eine deutliche Erhöhung zeigt sich bei dem E-Modul. Demgegenüber verringern Weinsäure und Natriumcitrat die mechanischen Eigenschaften der Gipskörper deutlich. Diese Ergebnisse spiegeln sich auch in den Maximalwerten des für die Steifigkeit stehenden komplexen Schubmoduls G^* wieder. Betrachtet man die REM-Aufnahmen der Kirstallgefüge, ist die Entwicklung der mechanischen Kennwerte leicht zu deuten. Die Kristalle bei Weinsäure- bzw. Natriumcitratzugabe sind deutlich schlechter vernetzt als die nadelige Nullprobe. Natriummetasilicat scheint den Kontakt zwischen den einzelnen Kristallen zu stabilisieren, so dass die kürzeren Kristallite sich nicht nachteilig auf die mechanischen Kennwerte auswirken.

Additv	Biegezug-festigkeit	Druck-festigkeit	E-Modul
	[N/mm²]	[N/mm²]	[N/mm²]
Nullprobe	4,45	11,96	5108
Natriumcitrat	1,79	6,95	3730
Natriummetasilicat	4,53	11,98	5984
Weinsäure	3,64	10,04	4866

Tabelle 1: mechanische Kennwerte

Zusammenfassung

Der Vorgang der Gipsbildung wurde durch Zugabe unterschiedlicher Additive modifiziert. Hier dominieren makroskopisch sichtbare Morphologieänderungen die sich bildenden Gipse.
Die Abbindereaktionen wurden verfolgt mittels Ultraschalltechnik, rheologischer Methoden, Wärmeflusskalorimetrie und *in situ*-Ramanspektroskopie. Die unterschiedlichen Morphologien der einzelnen Gipskristallite haben einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte der zugehörigen Gipsbaustoffe. Eine Visualisierung gelingt mittels Rasterelektronenmikroskopie deutlich.

Literatur

[1] Mezger, T. G. Das Rheologie Handbuch. Vincentz Network, 3. Auflage, 2010.

[2] F. Wirsching: Calcium Sulfate. Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. A4. (1985). S. 555-584.

[3] DIN EN 13279-2: Gipsbinder und Gips-Trockenmörtel - Teil 2: Prüfverfahren, Deutsche Fassung EN 13279-2:2004.

Verfasser

Dipl.-Chem. Sebastian Förthner
Knauf Gips KG
Am Bahnhof 7
97346 Iphofen

Sakalli, Yilmaz; Pritzel, Christian; Trettin, Reinhard

Vergleichende Untersuchungen zum Einfluss der Zusatzmittel auf die Festigkeitsentwicklung von Calciumsulfatsubhydraten

Abstract:

Bei der industriellen Herstellung Bindemittelsystemen ist die Voraussage der Endfestigkeiten oder die frühe Abschätzung der Festigkeitsentwicklung für die Erfüllung der hohen Anforderungen an die Produktqualität, sowie für die Kosten- und Arbeitszeitreduzierung von hoher Bedeutung.
Das Erhärtungsverhalten konnte mit Hilfe der *in situ* Ultraschallmessung untersucht werden. Mittels des Ultraschallverfahrens (US) können die Festigkeitsentwicklung, die Entwicklung des Mikrogefüges und die Reaktionskinetik *in situ* und zerstörungsfrei untersucht werden.

Einleitung:

Die Festigkeitsentwicklung und die Frühfestigkeit von anorganischen Bindemitteln ist einer der wichtigsten technischen Parameter solcher Produkte. Auch für calciumsulfatbasierte Bindemittel trifft dies zu. Die Festigkeitsentwicklung wird abhängig vom Einsatzgebiet gezielt eingestellt. Ein sehr schnelles Erreichen einer hohen Festigkeit ist zum Beispiel bei Gipsbinden gewünscht. Der Abbindevorgang ist hier oft schon nach wenigen Minuten beendet, so dass die Vicat-Methode nur begrenzt eingesetzt werden kann. Auch bei der Produktion von Gipskartonplatten ist ein schnell abbindendes System von Vorteil, weil die Produktionsschritte so in kürzerer Abfolge erfolgen können. Eine längere Abbindezeit ist z.B. für Stuckgipse oder Fließestriche von Vorteil. Hier werden Systeme mit Versteifungszeiten von ca. einer halben Stunde eingesetzt. Neben der in DIN 1168 Teil 2 erwähnten Vicat-Methode kann die Festigkeitsentwicklung auch über das Versteifungsende hinaus mit Hilfe der *in situ* Ultraschallmethode gemessen werden. Um den Vorgang der Festigkeitsentwicklung besser verstehen zu können, wurden weitere Methoden zum Vergleich herangezogen. Die Gefügeentwicklung wurde mit Hilfe der *in situ* Lichtmikroskopie untersucht. Um den Versteifungsbeginn und das Versteifungsende zu Messen wurde die oben erwähnte Vicatmethode durchgeführt. Mit Hilfe der Dilatometrie wurde die Abbindeexpansion bestimmt und mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie wurde die Kinetik der Reaktion gemessen.

Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion:

Zur Untersuchung wurden verschiedene Alpha und Beta- Halbhydrate herangezogen, deren Hydratation gezielt mit verschiedenen Beschleunigern und Verzögerern beeinflusst wurde. Einige Beispiele wurden für diesen Beitrag ausgewählt.

Moderne Ultraschall-Apparaturen (US) sind in der Lage den Erstarrungs- und Erhärtungsprozess des Bindemittels kontinuierlich zu analysieren. Das Verfahren kann bei der Analyse des Abbindeprozesses der anorganischen Bindemittel eingesetzt werden, um z. B. die Konsistenzänderung und Mikrogefügeentwicklung zu messen oder verschiedene andere Parameter zu überprüfen, wie die Verwendung von Zusatzmitteln (Beschleuniger und Verzögerer) und den Wasser/Bindemittel-Wert. Die Konsistenz von Mörtel, Beton und Bindemittelleim ändert sich aufgrund der Hydratation während des Erhärtungsprozesses von einer Suspension zu einem Festkörper (Erstarrung). In einer Suspension sind die Teilchen schwach miteinander gekoppelt. Eine akustische Welle wird daher zu höheren Frequenzen hin stärker gedämpft. Im Festkörper sind die Teilchen dagegen fest miteinander verbunden, so dass sich die elastischen Wellen rasch ausbreiten und höherfrequente Schwingungen nur schwach gedämpft werden.

Für die US-Untersuchungen wurde 33 g Wasser in einem Rührtopf vorgelegt, 100 g Gips eingestreut und nach eine 30 Sekunden Einsumpfzeit wurde die Mischung eine Minute lang mit einem Vakuumrührer gerührt. Unmittelbar nach dem Rühren wurde die Mischung in die Ultraschallmesszelle eingefüllt und mit der Messung begonnen. Die Messungen wurden 5 Stunden lang mit einem Testinterval von einer Minute durchgeführt.

Bei den US-Ergebnissen der Untersuchung an Calciumsulfathalbhydrat (G1) fangen die Energie und die Geschwindigkeit nach 22 Minuten an steil anzusteigen (Versteifungsbeginn). Nach 28 Minuten ist der Anstieg der Energie und Geschwindigkeit nicht so steil (das Ende der Versteifung). Der Absolutwert der aus den Amplitudenquadraten bestimmten relativen Energie liegt bei 0,4 und die maximale Schallgeschwindigkeit beträgt ca. 2750 m/s.

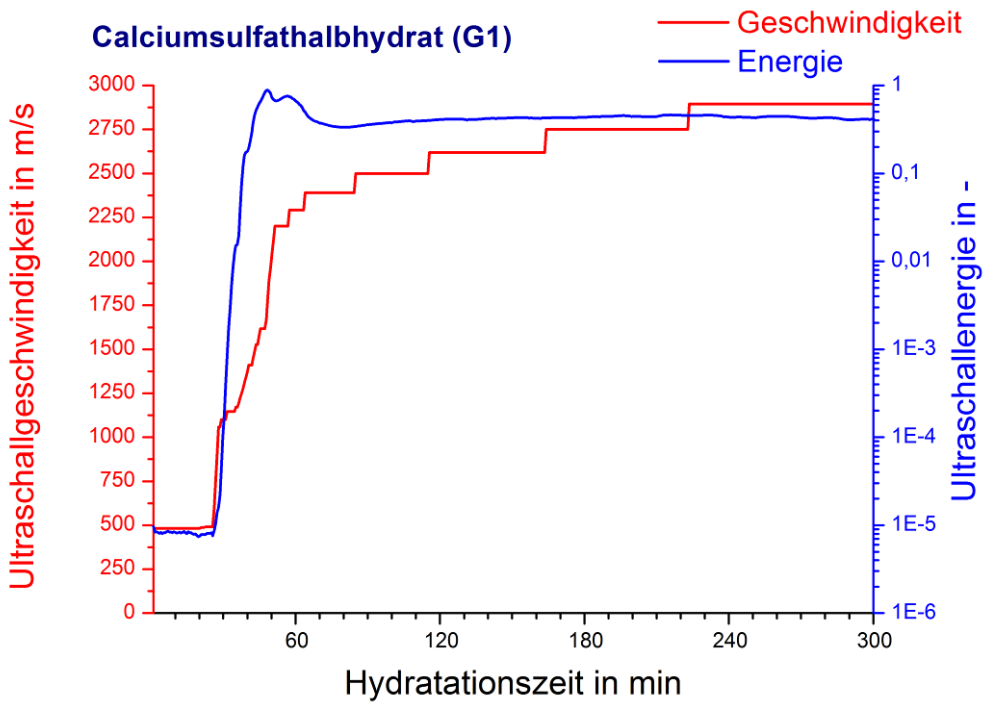


Abbildung 1: Die zeitliche Änderung der Ultraschallenergie und –Geschwindigkeit von Calciumsulfathalbhydrat (G1) während der Hydratation

Bei den US-Ergebnissen der Untersuchung an Calciumsulfathalbhydrat (G1) fangen die Energie und die Geschwindigkeit nach 30 Minuten steil an zu steigen (Versteifungsbeginn). Die Energie und die Geschwindigkeit steigen nach 39 Minuten langsamer an (das Ende des Versteifens). Der Absolutwert der aus den Amplitudenquadraten bestimmten relativen Energie liegt bei 0,4 und die maximale Schallgeschwindigkeit beträgt ca. 2850 m/s.

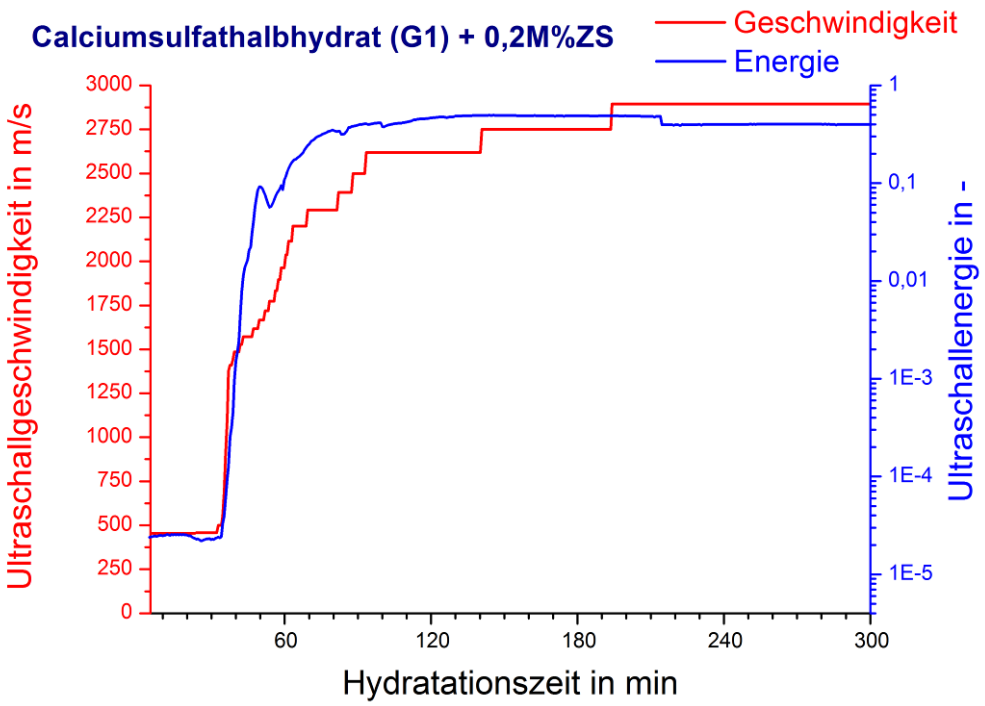


Abbildung 2: Die zeitliche Änderung der Ultraschallenergie und –Geschwindigkeit von Calciumsulfathalbhydrat (G1) + 0,2 M% Zitronensäure (ZS) während der Hydratation

Bei den US-Ergebnissen der Untersuchung an Calciumsulfathalbhydrat (G1) fangen die Energie und die Geschwindigkeit nach 13 Minuten an steil zu steigen. Dieser steile Anstieg dauert 5 Minuten. Ab diesem Zeitpunkt ist die Änderung der Geschwindigkeit und der Energie nicht so steil. Der Absolutwert der aus den Amplitudenquadraten bestimmten relativen Energie liegt bei 0,45 und die maximale Schallgeschwindigkeit beträgt ca. 2850 m/s.

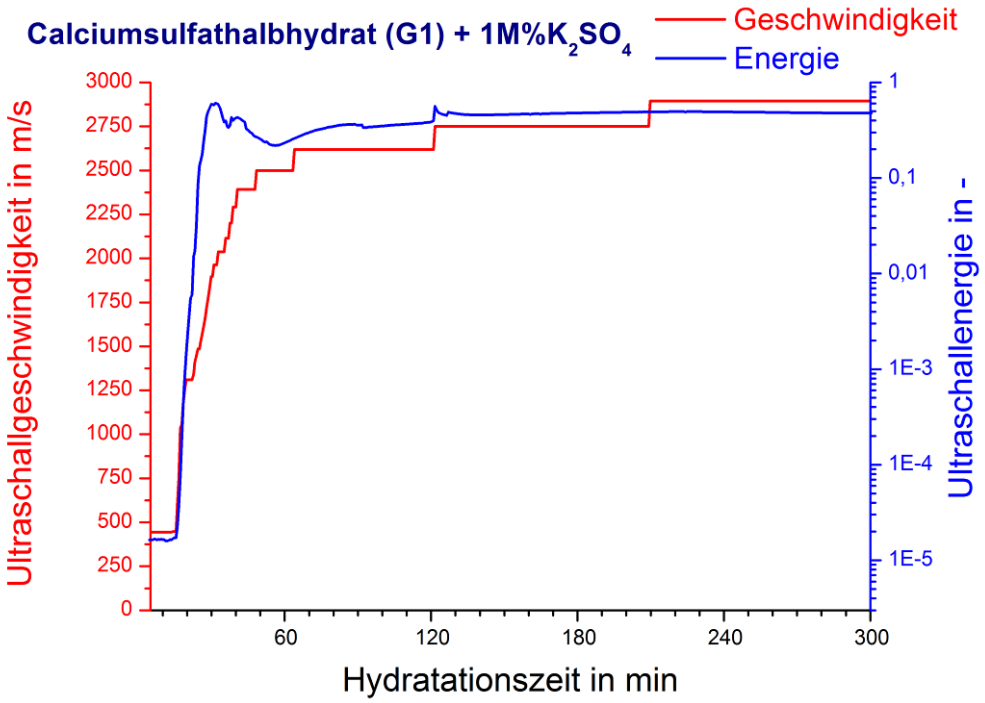


Abbildung 3: Die zeitliche Änderung der Ultraschallenergie und –Geschwindigkeit von Calciumsulfathalbhydrat (G1) + 1 M% K_2SO_4 während der Hydratation

Im Rahmen der Untersuchungen der Erstarrung und der Erhärtung des Calcuimsulfathalbhydrats mittels des Ultraschallverfahrens konnte ein verzögernder Einfluss der Zitronensäure auf den Abbindeprozess des Calciumsulfathalbhydrats ermittelt werden. Ebenso konnte auch der beschleunigende Einfluss des K_2SO_4 auf den Abbindeprozess des Calciumsulfathalbhydrats festgestellt werden.
Während die Kristallmorphologie, die Bildung und Auflösung von Zwischenphasen und die Evolution des Mikro- und Nanogefüges sich im Verlauf der Energie bemerkbar machen, können die Struktureigenschaften und die Festigkeitsentwicklung mittels des Verlaufs der Schallgeschwindigkeit charakterisiert werden. In diesem Zusammen hang konnten die unterschiedliche Morphologie der gebildeten Kristalle vom Verlauf der Ultraschallenergie abgeleitet werden.

Zum Vergleich wurde zunächst die Kinetik der Reaktion mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie bestimmt. Für diese Messung wurden je ein Reagenzglas mit 2g Halbhydrat und je eine Spritze mit 2g Wasser in dem gegebenen Falls Zusatzmittel gelöst wurde gefüllt. Die Spritze wurde mit einer Kanüle versehen und so im Reagenzglas befestigt, dass die Kanüle im Halbhydrat eintaucht. Dies ermöglicht das Einspritzen des Wassers in das Halbhydrat. Das Reagenzglas wurde in ein Wärmeflusskalorimeter der Firma Tonitechnik überführt und die Wärmeentwicklung nach Ablauf der Stationarisierung gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 zu sehen.

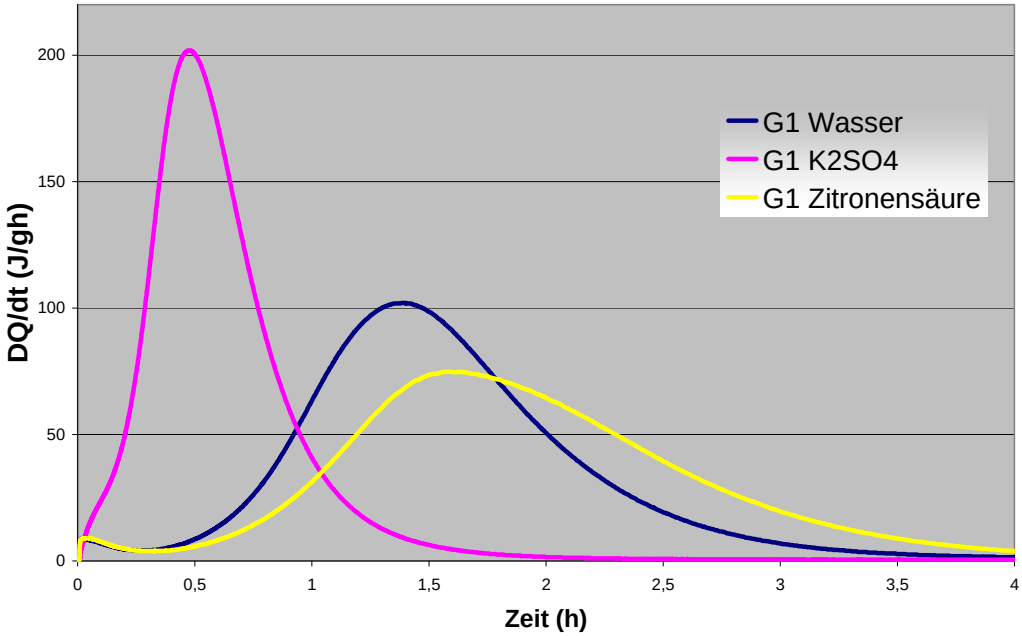


Abbildung 4: Kinetik der Reaktion von Calciumsulfathalbhydrat mit und ohne Zusatzmittel mittels Wärmeflusskalorimetrie

Es lässt sich feststellen, dass Zitronensäure verzögernd wirkt und Kaliumsulfat beschleunigend.

Die Morphologie der entstehenden Gipskristalle wurde mit Hilfe der Lichtmikroskopie bestimmt. Die Messungen erfolgten in einer speziell entwickelten Messzelle, deren Aufbau in weiteren Beiträgen beschrieben und in Abbildung 5 gezeigt ist. Die Ergebnisse dieser Messung sind in den Abbildungen 6 bis 8 zu sehen. Aus diesen Abbildungen geht hervor, dass die Zusatzmittel die Kristallmorphologie erheblich beeinflussen. Die Zitronensäure verändert die Morphologie von Halbhydrat 1 hin zu kürzeren, dickeren Kristallnadeln, während Kaliumsulfat für längere, dünnere Nadeln sorgt.

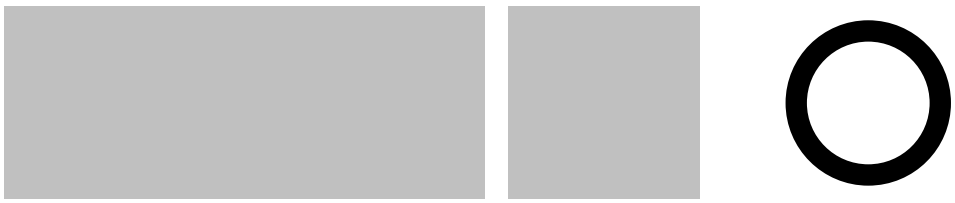


Abbildung 5: Aufbau der Messzelle zur Mikroskopie.

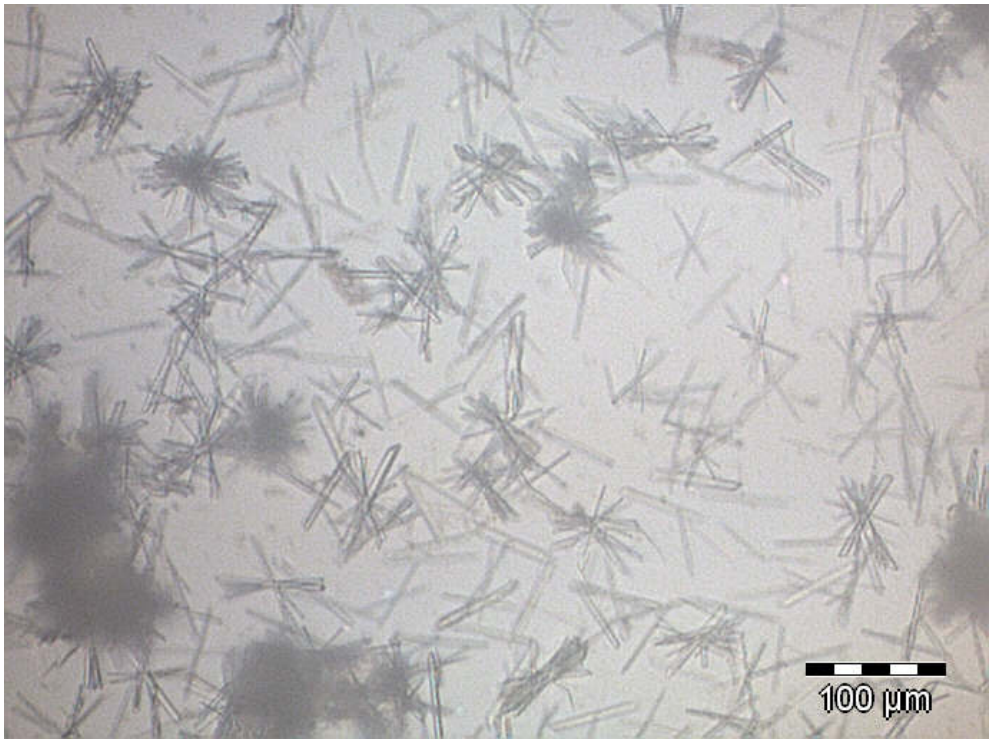


Abbildung 6: Reaktion von Calciumsulfathalbhydrat (G1) mit Wasser 200 Minuten nach Reaktionsbeginn

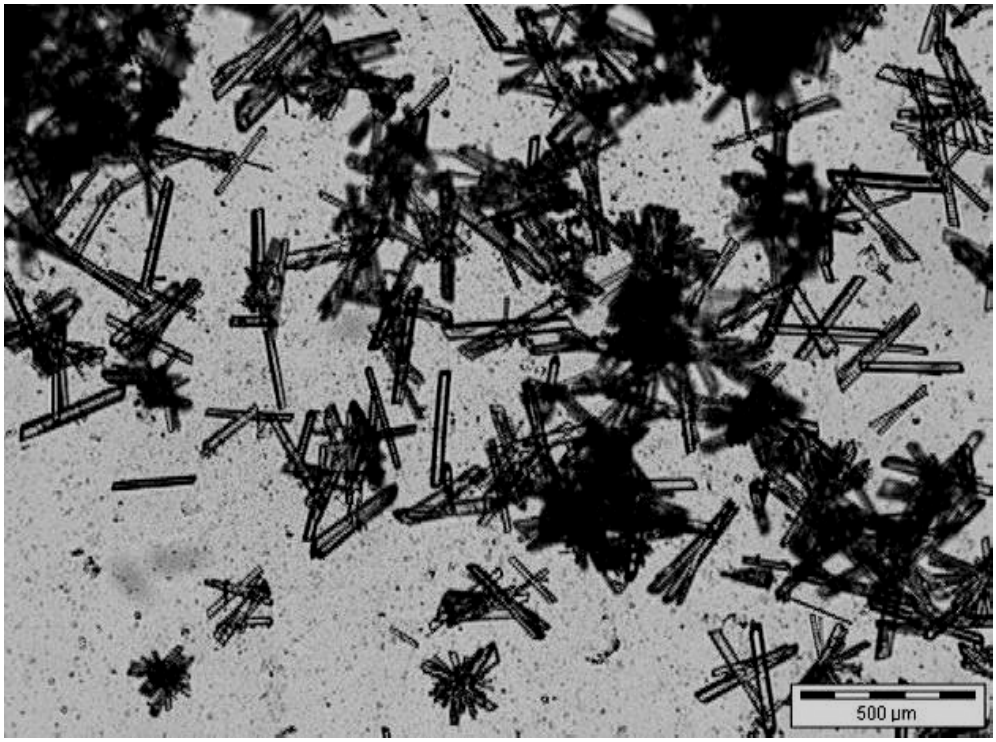


Abbildung 7: Reaktion von Calciumsulfathalbhydrat (G1) mit 1 mol-% Kaliumsulfat und Wasser nach Reaktionsende

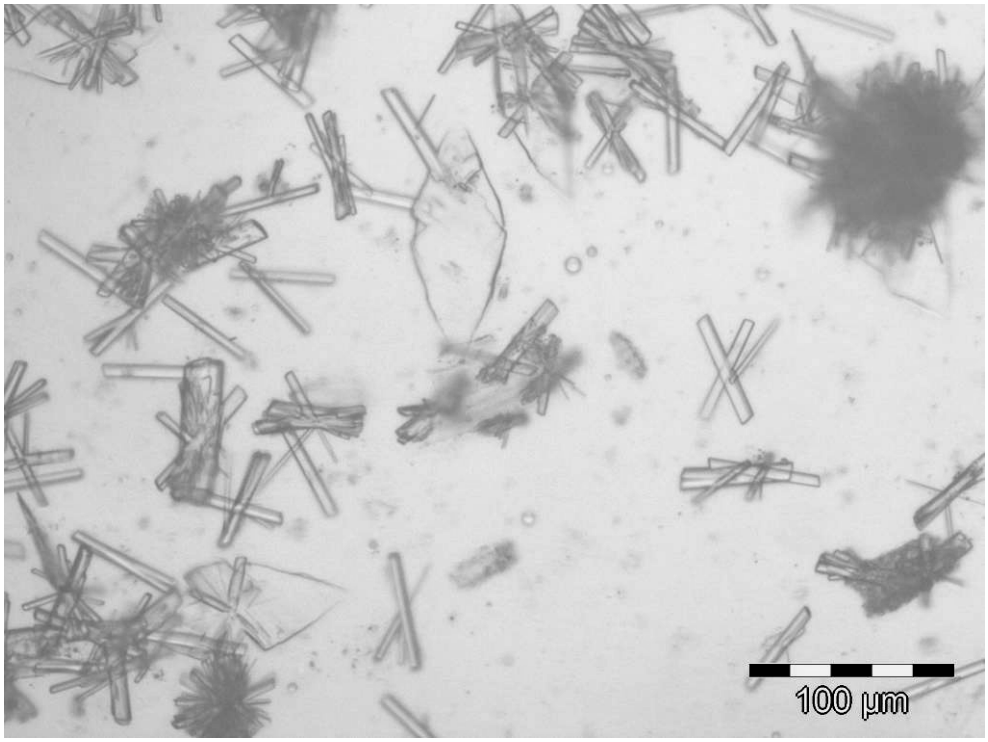


Abbildung 8: Reaktion von Calciumsulfathalbhydrat (G1) mit 0,2 mol-% Citronensäure und Wasser nach Reaktionsende

Die Abbindeexpansion wurde mit Hilfe der Dilatometrie gemessen. Hierzu wurde eine Halbhydart-Wasser-Mischung mit einem Wasser / Bindemittelwert von 0,33 angerührt. Die entstehende Paste wurde in einer Pulvermesszelle der Firma Netzsch im Dilatometer bei 25°C isotherm vermessen. Die Vorteile dieser Methode sind die kleine benötigte Probenmenge und die Messbarkeit eines Schrumpfens vor der Ausbildung eines Gefüges. Dieses Schrumpfen ist mit der klassischen Schwindrinne nicht messbar. Die Methode wurde allerdings mit den Ergebnissen der Schwindrinne verglichen und es konnte festgestellt werden, dass die Dehnung von Reaktionsbeginn bis Reaktionsende übereinstimmt. Die Ergebnisse wurden in Abbildung 9 zusammengefasst.

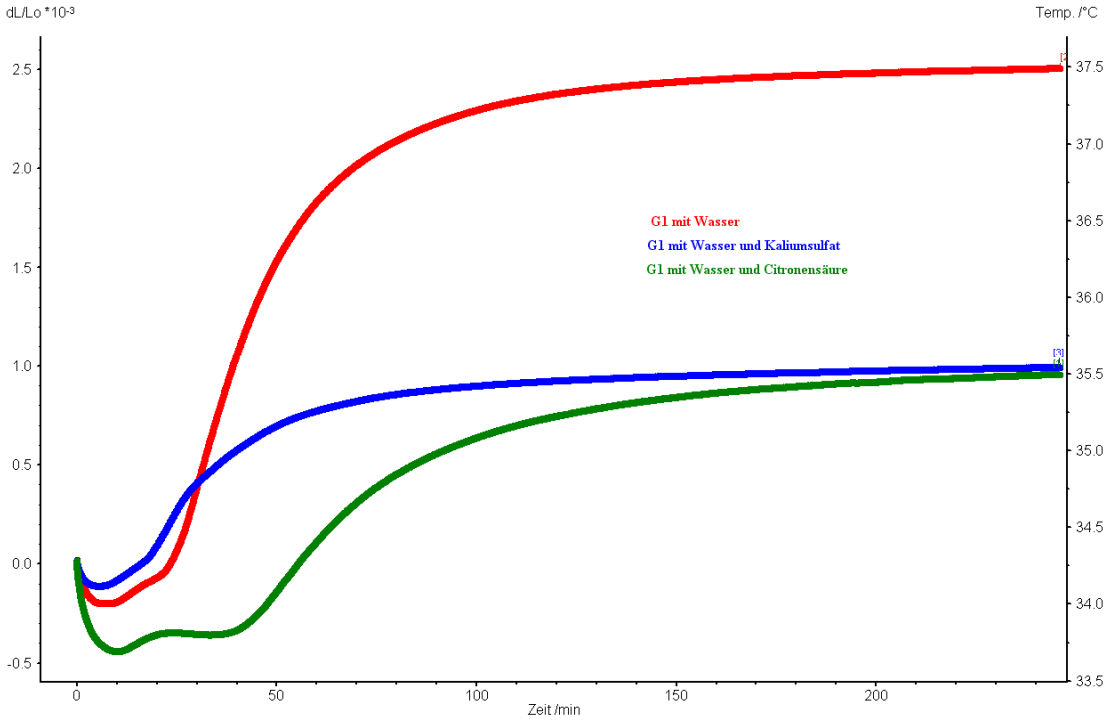


Abbildung 95: Abbindeexpansion von Halbhydrat 1 mit Wasser und Zusatzmitteln

Mit Hilfe der Vicatmethode wurde das Versteifungsverhalten von Halbhydrat 1 mit und ohne Zusatzmittel untersucht. Die Mischung wurde mit einem W/G-Wert von ebenfalls 0,33 angerührt, die Zusatzmittel wurden jeweils dem Wasser zugegeben. Die Ergebnisse können Tabelle 1 entnommen werden.

	Versteifungs-beginn	**Versteifungs-ende**
G1 mit Wasser	17 min	23 min
G1 mit 0,2 mol-% citr. Acid	26 min	33 min
G1 mit 1 mol-% Kaliumsulfat	8 min	12 min

Tabelle 1: Versteifungszeiten nach Vicat für Halbhydrat 1 mit und ohne Zusatzmittel

Zusammenfassung

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass mittels US sowohl der Hydratationsverlauf, als auch die Festigkeitsentwicklung der anorganischen Bindemittel *in situ* charakterisiert werden können. Außerdem sind diese Ergebnisse mit denen der anderen Methoden korrelierbar. Es wurde auch festgestellt, dass erst dann eine messbare Festigkeit nachgewiesen

wurde, wenn die Ultraschallgeschwindigkeit einen bestimmten systembedingten Grenzwert erreicht hat. Außerdem wurde gezeigt, dass die Abbindeexpansion stärker von der Verzweigungsdichte als von der Kristalllänge abhängt. Versteifungsbeginn und Ende lassen sich weder mittels Wärmeflusskalorimetrie noch über die Abbindeexpansion genau bestimmen hierzu ist die neben der Vicat-Methode die *in situ* Ultraschallmessung ein hervorragendes Werkszeug, da sie kontinuierliche Messungen mit sehr kurzen Abständen zulässt.

Literatur:

[1] Pritzel, C., Trettin, R.: Untersuchungen zum Abbindeverhalten von Calciumsulfatsubhydraten, Monographie zur GDCh-Tagung Bauchemie Karlsruhe (2006) 155-165

[2] Pritzel, C., Trettin, R.: In-situ Untersuchungen zum Reaktionsverlauf von Calciumsulfatsubhydraten mit Wasser, Monographie zur Tagung Bauchemie Erlangen (2004) 252

[3] Reichelt, U., Nikol, U., Röthig, H.: Experimentele Untersuchungen zum Einsatz der Ultraschallmeßtechnik für die Qualitätsüberwachung von Frischbeton Bauplanung-Bautechnik 45(1991a),Nr.9, S.401-406.

[4] Keating, J., Hannant, D.J., Hibbert, A.P.: Comperison of shear modulus and pulse velocity techniques to measur the build-up structure in fresch cement pastes used in oil well cementing. (1989a und 1989b).

[5] H.-W. Reinhardt, Patentschrift, angemeldet unter Nr. 198 56 259.4 beim Deutschen Patentamt, München 1999a und 1999b.

[6] C. Große, Otto-Graf-Journal 2004

Verfasser:

Dr. Yilmaz Sakalli
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen
sakalli@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Horst Schmidt, Iris Paschke, Daniela Freyer und Wolfgang Voigt

Institut für Anorganische Chemie, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Str. 29, D-09596 Freiberg

Existenz von Subhydraten im System $CaSO_4$ - H_2O: Strukturanalyse von $CaSO_4 \cdot 0{,}625\ H_2O$.

Seit langem wird im System $CaSO_4 - H_2O$ die Existenz von Phasen mit einem Kristallwassergehalt von $0{,}5 < x \leq 0{,}8$ [1] – [6] diskutiert.

In-Situ Pulverdiffraktometrie-Experimente von Bezou [3], Kuzel [4], Oetzel [5] und Paschke [6] belegen strukturelle Veränderungen von Calciumsulfat-Halbhydrat in Gegenwart von erhöhten Wasserdampfpartialdruck. Eine gesicherte und allgemein akzeptierte Analyse der damit verbundenen Strukturänderung konnte jedoch bisher nicht durchgeführt werden.

Im Einklang mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen zur Existenz und Stabilität von Calciumsulfat- und Calciumselenat-Subhydraten [7] konnte erstmalig in situ (25°C, relative Luftfeuchte von 75%) anhand von Einkristallen die Struktur des Subhydrates $CaSO_4 \cdot 0{,}625\ H_2O$ bestimmt werden. Die Struktur dieser Phase wird ausführlich dargestellt und mit bisherigen Ergebnissen der Literatur verglichen. Dabei wird auf die Schwierigkeiten der Strukturbestimmung eingegangen.

Literatur

[1] Abriel, W., *Acta Cryst.* (1983) **C39**, 956-958.

[2] Bushuev, N. N., Borisov, V. M., *Russ. J. Inorg. Chem.* (1982) **27**, 341-344.

[3] Bezou, C. et al., *Journal of Solid State Chemistry* (1995) **117**, 165-176.

[4] Kuzel, H.-J., Hauner, M., *ZKG* (1987) **12**, 628-632.

[5] Oetzel, M., Dissertation, RWTH Aachen, 1999.

[6] Paschke, I., Studienarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 2010.

[7] Pasche, I., Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg, 2011.

S. Nowak, H.-B. Fischer

Mechanismen der Alterung

– Wasserdampfaufnahme und Auswirkung auf die Reaktivität von Calciumsulfatbindemitteln

Einleitung

Die Alterung von Calciumsulfaten ist bislang ein überwiegend empirisch erfasstes Phänomen, das zu unerwünschten Veränderungen entscheidender Produkteigenschaften führt. Sie äußert sich in einer Massezunahme und betrifft insbesondere Wasseranspruch und Abbindeverhalten. Die Alterung wird von der hohen Affinität aller Calciumsulfatphasen, Feuchtigkeit aufzunehmen, ausgelöst. Der Kontakt mit der Feuchtigkeit der Luft führt zur Wasserdampfadsorption und im weiteren Verlauf zum Abbau der spezifischen Oberfläche, zu Heilungseffekten und letztendlich häufig zur Bildung von Alterungsdihydrat. Auf Grund dessen verursacht die Alterung Veränderungen der granulometrischen Eigenschaften, der Phasenzusammensetzung und der Reaktivität der Bindemittel. [2, 4, 7, 8]

Der Umgang mit diesem Problem bzw. die gezielte Nutzung des Phänomens sind noch immer unklar. Eine Begründung hierfür kann darin gesehen werden, dass dieses chemisch simpel erscheinende Stoffsystem stark von seinen kristallographischen Eigenschaften und Oberflächen-Merkmalen dominiert wird. Diese sind zumeist herstellungsbedingt und finden keine ausreichende Beachtung. So können sich beispielsweise Betahalbhydrate deutlich in ihrer Hydratationswärme und ihrem Hydratationsverlauf unterscheiden, was sich deutlich in den Veröffentlichungen der letzten 40 Jahre abbildet [5]. Solche Verschiedenartigkeiten äußern sich auch in einem individuellen Alterungsverhalten, das wiederum unterschiedlich starke Eigenschaftsänderungen hervorruft.

Mit dem Ziel, diese Zusammenhänge systematisch zu untersuchen, werden im Labor unter verschiedenen Brennbedingungen Bindemittel der Betaform hergestellt. Diese enthalten unterschiedliche Anteile an Anhydrit III (löslicher Anhydrit), Halbhydrat und Anhydrit II (schwerlöslicher + unlöslicher Anhydrit). Hauptaugenmerk wird hierbei auf die jeweils spezifische Wechselwirkung mit der Luftfeuchtigkeit und die dadurch bedingte Veränderung der Reaktivität gelegt. Überdies kann zwischen dem Beitrag der Calciumsulfatphasen (chemisch und kristallographisch) und der spezifischen Oberfläche hinsichtlich der Wasserdampfadsorption und dem Reaktionsvermögen mit Wasserdampf bzw. der kondensierten Feuchte differenziert werden.

Die bezüglich des Phasenbestandes und der BET-Oberfläche direkt nach dem Brennen charakterisierten Bindemittel werden einer definierten künstlichen Alterung bei relativen Luftfeuchtigkeiten von 66 und 98 % unterworfen. Auf diese Weise können die infolge der Alterung verursachten zeitlichen Veränderungen analysiert und Rückschlüsse auf die Entstehungsbedingungen der beteiligten Calciumsulfatphasen gezogen werden.

Material und Untersuchungsmethoden

Im Rahmen dieser Veröffentlichung werden Ergebnisse aus einem DFG-Forschungsprojekt anhand ausgewählter Beispiele vorgestellt. Bei allen gezeigten Messreihen handelt es sich um im Labor im Trockenschrank ($T < 500$ °C) oder Muffelofen

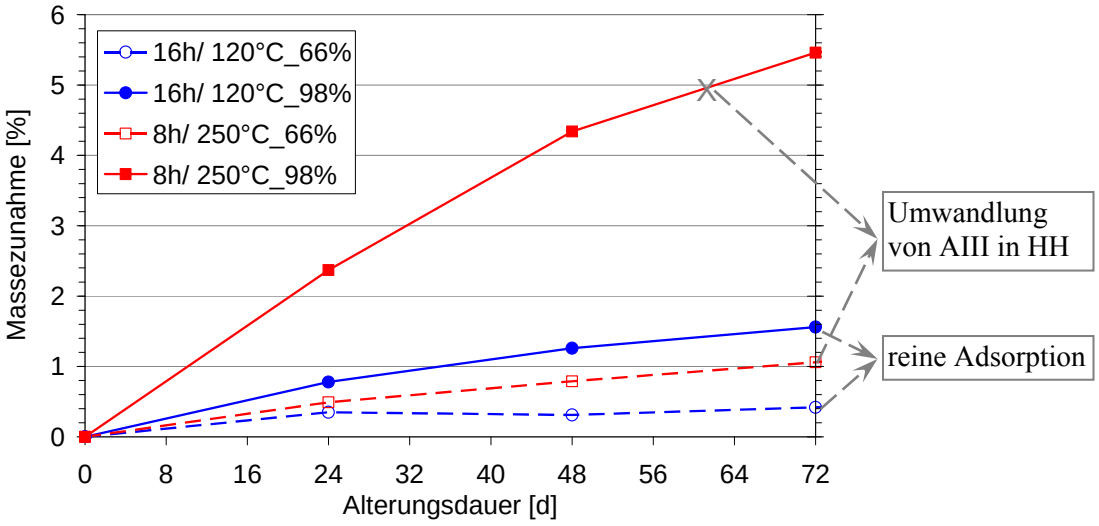
(T = 500 °C) aus Braunkohle-REA-Gips (BK-REA-DH) gebrannte Calciumsulfatbindemittel. Ihre Phasenzusammensetzung wird sowohl nass-chemisch (NCP) als auch röntgenographisch (XRD) bestimmt. Dabei entstammen der Anhydrit III- und der Halbhydrat-Anteil der nass-chemischen Bestimmung. Dihydrat- und Anhydrit II werden mit Hilfe des Rietveld-Programms BGMNwin Bergmann ermittelt. Aus beiden Verfahren wird die Gesamtheit der Calciumsulfatphasen zu 100 % berechnet. Nebenbestandteile aus dem REA-Gips bleiben aufgrund ihres inerten Verhaltens sowie ihres unveränderlichen Anteiles unberücksichtigt. Die künstliche Alterung erfolgt in Exsikkatoren über Natriumnitrit-Lösung (→ 66 % rel. LF) bzw. über deionisiertem Wasser (→ 98 % rel. LF).

Einflussgrößen und Folgen der Wasserdampfaufnahme

Allgemeines

Sobald Calciumsulfatbindemittel mit der Feuchtigkeit der Luft in Kontakt kommen, ist eine Massezunahme zu verzeichnen. Umfang und Geschwindigkeit kennzeichnen hierbei das Feuchteaufnahmeverhalten. Dabei kommt es nacheinander zur vollständigen Umwandlung von Anhydrit III (AIII) in Halbhydrat (HH), zur Adsorption mit differenzierbaren Bindungskräften, zur Oberflächen- und Kapillarkondensation und letztendlich bei ausreichender Luftfeuchtigkeit und Alterungsdauer zur Umwandlung von Halbhydrat und Anhydrit II (AII) in Alterungsdihydrat [7, 8]. Alle Teilprozesse werden in unterschiedlichem Maße von der Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit, der Phasenzusammensetzung und der damit verbundenen Reaktivität sowie der Oberflächencharakteristik der Bindemittelpartikel beeinflusst.

Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit



*Phasenzusammensetzung u. BET-OF s. Abb. 2

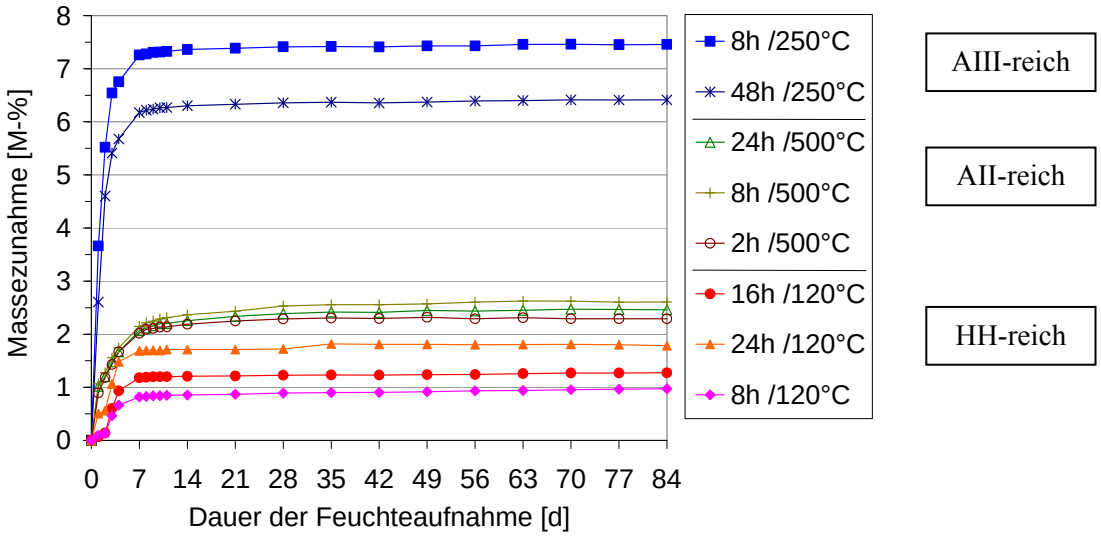
Abb. 1: Feuchteaufnahmeverhalten innerhalb der ersten 72 h von labormäßig aus BK-REA-DH erbrannten Bindern* bei 66 % und 98 % rel. LF

Die Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit bestimmt die Menge der adsorbierten Feuchte sowie die Möglichkeit einer Kapillarkondensation und der damit einhergehenden Dihydratbildung [8]. Darüber hinaus ist in Abbildung 1 erkennbar, dass die Luftfeuchtig-

keit auch die Geschwindigkeit der Feuchteaufnahme beeinflusst. Dies betrifft sowohl den Fortschritt der Adsorption (AIII-freie Probe 16h/ 120°C) als auch die Umwandlungsgeschwindigkeit von Anhydrit III in Halbhydrat (AIII-reiche Probe 8h/ 250°C).

BET-Oberfläche und Phasenzusammensetzung

Werden bei gleichem Ausgangsstoff Brenntemperatur und/oder Brenndauer erhöht, nimmt die BET-Oberfläche mit zunehmendem Dehydratationsgrad zu. Demzufolge zeigen die Bindemittel mit wachsendem Phasenanteil (zunächst Halbhydrat, dann AIII) eine Zunahme von spezifischer Oberfläche, Porosität und Oberflächenenergie [7]. Dementsprechend nehmen die Feuchteaufnahme zur AIII-Umwandlung und die Wasserdampfadsorption zu. Dieser Effekt ist mit einsetzender Bildung von Anhydrit II, das bei langer Brenndauer bzw. hohen Brenntemperaturen auf der Partikeloberfläche entsteht, wieder rückläufig. In der Vergangenheit ist bereits publiziert worden, dass dies trotz wachsender BET-Oberfläche erkennbar ist. Kristall-chemisch bedingt liegt die Ursache hierfür in der gegenüber Halbhydrat geringeren Oberflächenenergie von Anhydrit II. Daraus ergibt sich beispielsweise eine mit höherer Bindungskraft gebundene, größere Menge an Sorptionsfeuchte von Stuckgips im Vergleich zu Thermoanhydrit [7]. Die Affinität von AII zur Wasserdampfadsorption nimmt mit zunehmendem Kristallisationsgrad, welcher in der gezeigten Messreihe in Abbildung 2 mit dem zunehmenden AII-Anteil einhergeht, ab [7].



Brennregime: DH/HH/AIII/AII [%] (BET-OF [m²/g])		
8h/ 120°C: 43/57/0/0 (2,3) 16h/ 120°C: 6/93/0/1 (6,3) 24h/ 120°C: 0/91/7/2 (7,9)	8h/ 250°C: 0/0/79/21 (11,7) 48h/ 250°C: 0/0/77/23 (12,1)	2h/ 500°C: 0/0/13/87 (12,7) 8h/ 500°C: 0/0/8/92 (13,0) 24h/ 500°C: 0/0/6/94 (11,3)

Abb. 2: Gleichgewichtsfeuchte verschiedener labormäßig aus BK-REA-Gips erbrannter Binder bei Lagerung bei 66 % rel. LF

Abbildung 2 zeigt diese Zusammenhänge anhand verschiedener Bindemittel, welche 12 Wochen bei 66 % rel. LF gelagert werden. Hierbei stellt sich bei allen Proben ein Sorptionsgleichgewicht ein, ohne dass Dihydrat entsteht. Die halbhydratreichen Binder (120 °C) weisen im Vergleich zu den AIII- (250 °C) und AII-reichen (500 °C) Bindern

die niedrigste Massezunahme auf. Sie steigt jedoch mit zunehmender BET-Oberfläche. Die AIII-reichen Proben zeigen die höchste Massezunahme. Sie spiegelt den hohen Anteil an Kristallwasser wider, welches zur Halbhydratbildung benötigt wird, sowie einen darüber hinausgehenden Anteil an adsorbiertem Wasser.

Doch auch bei vergleichbarem AIII-Gehalt zeigen sich Unterschiede. Die länger gebrannte AIII-Probe 48h/ 250 °C nimmt gegenüber der Probe 8h/ 250 °C trotz ähnlichem Phasenbestand und BET-Oberfläche merklich weniger Feuchte auf. Der auf der Oberfläche von AIII auskristallisierte Anhydrit II bildet eine diffusionshemmende Schicht. Sie wirkt sich sowohl in Bezug auf Wasserdampf als auch auf flüssiges Wasser aus. Die längere Brenndauer der Probe 48h/ 250°C verursacht eine fortgeschrittene Ausbildung des AII-Kristallgitters. Damit geht eine Umbildung der stark gittergestörten schwerlöslichen Reaktionsstufe von Anhydrit II (AIIs) in die gut kristallisierte unlösliche Reaktionsstufe (AIIu) einher. Hierdurch werden Oberflächenenergien abgebaut und die Neigung zur Adsorption vermindert.

Die AII-Proben (500 °C) selber zeigen keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit der Brenndauer. Bei dieser hohen Herstellungstemperatur ist davon auszugehen, dass die Partikeloberfläche in allen Fällen bereits vollständig aus AIIu besteht. Die BET-Oberflächen sind hier vergleichbar.

Tab. 1: Unterschiede in der Menge an adsorbiertem Wasser bei Halbhydrat- und AII-Bindemitteln anhand der Freien Feuchte (FF) nach 14 d Alterung bei 66 bzw. 98 % rel. LF

Bindemittel	Brennregime	BET-OF	r.F.[%] bei Alterung	Phasenanteile [%]									
				frisch gebrannt					nach 14 Tagen Alterung				
				DH	HH	AIII	AII	FF	DH	HH	AIII	AII	**FF**
HH-reich	24h/ 120 °C	7,9	66	0	**91**	7	2	0,0	0	95	0	2	**1,0**
			98						5	90	0	2	**1,9**
AII-reich	24h/ 500 °C	11,3	66	0	0	6	**94**	0,0	0	6	0	95	**0,4**
			98						1	5	0	95	**1,1**

Die im Vergleich zu Anhydrit II höhere Affinität von Halbhydrat, Feuchtigkeit aus der Luft zu binden, wird an zwei Beispielen in Tabelle 1 verdeutlicht. Trotz der geringeren BET-Oberfläche des Halbhydratbinders (HH) bindet dieser adsorptiv eine höhere Menge Feuchtigkeit (hier als Freie Feuchte (FF) dargestellt) als der AII-Binder. In der Tabelle ist ebenfalls der Zusammenhang zwischen der Menge an Freier Feuchte und der Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit nachzuvollziehen.

Bildung von Alterungsdihydrat

Sind abbindefähige Calciumsulfate einer andauernden Feuchteeinwirkung ausgesetzt, kommt es infolge von Kondensationserscheinungen zur Bildung von Dihydratkristallen an der Partikeloberfläche [3] und letztlich zur vollständigen Umsetzung in Alterungsdihydrat. Neben der gewöhnlichen Oberflächenkondensation, deren Sättigungspunkt ebenfalls durch die spezielle Oberflächenbeschaffenheit herabgesetzt ist, spielt die Kapillarkondensation eine entscheidende Rolle. Der mittlere Porendurchmesser der untersuchten Branntgipse beträgt 10 bis 17 nm und gewährleistet die Tropfenbildung rechnerisch ab einer rel. LF von 80 %. Der gesamte Porenbereich liegt zwischen 4 und

40 nm, wobei in den kleinsten Poren eine Kondensation bereits bei 60 % möglich wäre. Bei der bis zu 3monatigen Lagerung bei 66 % rel. LF ist jedoch keine Bildung von Dihydrat festzustellen. Demnach ist davon auszugehen, dass es zu keiner Bildung von flüssigem Wasser kommt. Ursächlich hierfür ist, dass Wasser in Poren < 10 nm, in sogenannter strukturierter Form vorliegt [1]. Dieses hochviskose Wasser steht Lösungs- und Hydratationsprozessen nicht zur Verfügung.

Die Dihydratbildung führt insbesondere bei Bindern der Betaform zur Verringerung des Porenraums und damit hauptsächlich der inneren Partikeloberfläche. Die Oberflächencharakteristik wird massiv verändert. Das ursprüngliche Partikel des Ausgangsstoffes bleibt allerdings infolge des Schicht-um-Schicht-Wachstums von Dihydrat im kondensierten Wasserfilm pseudomorph erhalten (Abb. 3).

Bei AIII-freiem bzw. weniger reaktivem Material kommt es anfänglich schneller zur Kondensatbildung, da weniger Zeit für den Abbau von Anhydrit III und hoher Oberflächenenergie benötigt wird. Aus diesem Grund zeigt Alphahalbhydrat im Vergleich zu industriellen und im Labor hergestellten Betahalbhydrat-Bindern ein früheres Einsetzen der Dihydratbildung [3]. Allerdings ist festzustellen, dass sich reaktiveres Material letztlich schneller umsetzt, da die Reaktionsgeschwindigkeit von Alphahalbhydrat gegenüber Betahalbhydrat (bzw. höher gebranntes Betahalbhydrat im Vergleich zu niedriger gebranntem Halbhydrat) geringer ist. Hinsichtlich der Bildung von Alterungsdihydrat überwiegt der Einfluss von Lösungsgeschwindigkeit, Reaktivität und Oberflächenenergie der Phasen gegenüber dem Einfluss der spezifischen Oberfläche. Auf Grund dessen bildet sich Alterungsdihydrat ausAII auch bei hohen BET-Oberflächen nur zögerlich.

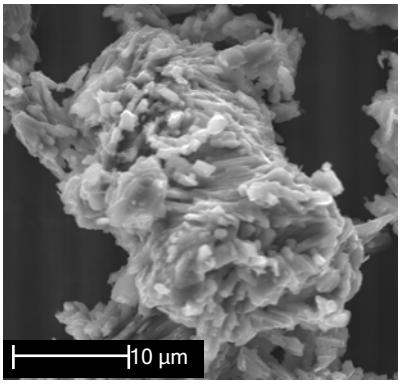


Abb. 3: REM-Bild; pseudomorph erhaltene Form eines REA-Gips-Partikels (24h/120°C) nach nahezu vollständiger Umsetzung in Alterungsdihydrat nach 3 Monaten bei 98 % rel. LF

Auswirkung der Alterung auf die Reaktivität

Abhängigkeit vom Alterungsfortschritt

Bei der Betrachtung des Hydratationsverhaltens gealterter Calciumsulfatbindemittel ist grundsätzlich zwischen einer Alterung mit und ohne Dihydratbildung zu unterscheiden. Hat sich noch kein Alterungsdihydrat gebildet, ist bei allen Bindemitteln eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit infolge der Alterung zu verzeichnen. In vielen Fällen sinken außerdem die Reaktionsintensität und die Hydratationswärmemenge.

Diese Auswirkungen der Stabilisierung werden durch die Beschleunigungswirkung überlagert, sobald sich alterungsbedingt Dihydrat bildet. Die Hydratationsgeschwindigkeit nimmt wieder zu. Größere Dihydratmengen führen zum Wegfall von zuvor ausgeprägten Induktionsperioden. Dabei ist Alterungsdihydrat ein vergleichsweise schlechter Keimbildner. Erst größere Mengen von mehr als 5 % wirken sich sichtbar aus. Überdies nimmt die Wärmemenge weiterhin auf Grund der fortschreitenden Stabilisierung und dem Abbau an reaktivem Material zugunsten der Dihydratbildung ab.

Auswirkung der Halbhydratstabilisierung auf die Reaktivität (Alterung ohne Bildung von Alterungsdihydrat)

Eine Feuchtebeaufschlagung führt zu einer deutlichen Stabilisierung von Halbhydrat. Diese äußert sich anhand wachsender Kristallite und Abbau von Gitterstörungen [4]. Die Abbildung 4 verdeutlicht die daraus resultierende Verlangsamung der Reaktion von Betahalbhydrat mit steigendem Alterungsfortschritt, solange sich kein Dihydrat bildet. Die Ausgangssituation (①) bildet ein labormäßig aus REA-Gips hergestelltes Betahalbhydrat-Bindemittel, das 72 h bei 66 % rel. LF gelagert wird und dadurch AIII-frei ist. Die abnehmende Reaktivität ist sowohl anhand der sinkenden Hydratationswärmemenge Q(t_{max}) von 96 auf 88 J/g als auch an der Verlängerung der Hydratationsdauer t_{max} von 0,9 auf 1,6 h erkennbar.

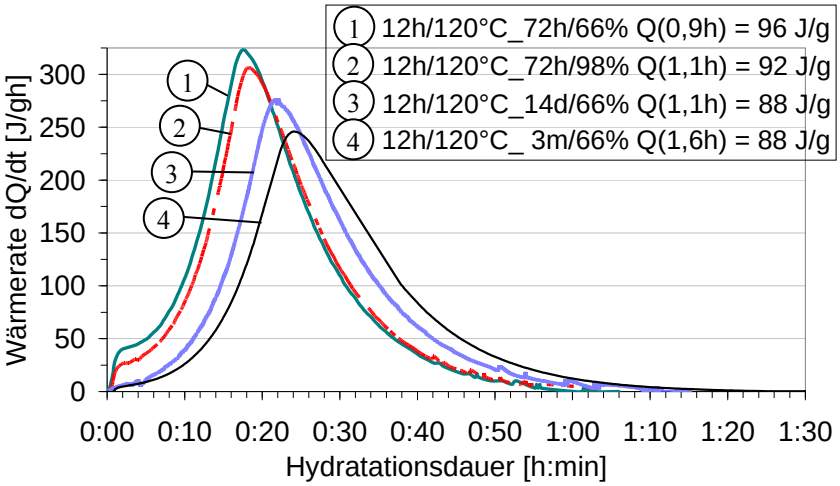


Abb. 4: Abnahme der Reaktivität eines im Labor aus REA-Gips hergestellten AIII-freien Binders bei gleichbleibendem Phasenbestand* mit zunehmender Dauer der Alterung und Luftfeuchtigkeit

* Phasenzusammensetzung: 0 % DH 95 % HH 0 % AIII 3 % AII

Die Verringerung der Hydratationswärme ist auf folgende alterungsbedingten Heilungsprozesse zurückzuführen:

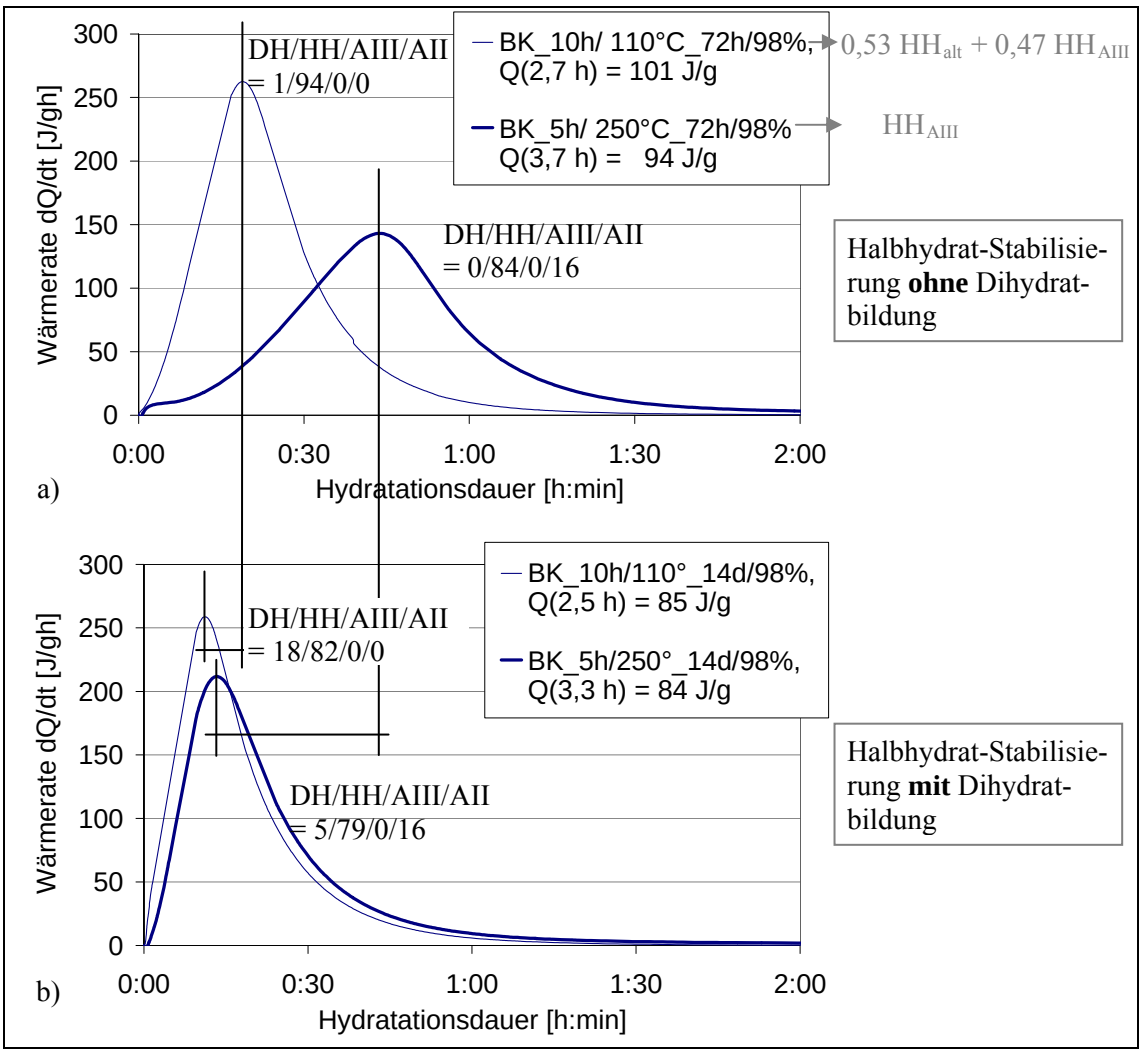
- Abbau der spezifischen Oberfläche und der Oberflächenenergien → verringerte Benetzungswärme
- Stabilisierung der Partikel → verringerte Kornzerfallswärme
- Wachstum der Halbhydratkristallite → Verminderung der inneren Energie der Halbhydratphase

Die Abbildung 4 zeigt auch, dass die Lagerung bei 66 % rel. LF letztendlich zu einem gleichbleibenden Energiezustand des Bindemittels führt. Die Hydratationswärmemenge der drei Monate gelagerten Probe (④) zeigt gegenüber der 14 Tage gelagerten Probe (③) keine weitere Veränderung. Allerdings wird das Reaktionsende merklich später erreicht

Reaktivität von Halbhydrat aus Anhydrit III (HH_{AIII}) im Vergleich zu gealtertem Betahalbhydrat (HH_{alt})

Das aus Anhydrit III durch Wasserdampfaufnahme gebildete Halbhydrat (HH_{AIII}) zeigt gegenüber gealtertem Betahalbhydrat (HH_{alt}) eine nochmals stark verlangsamte Hydratationsgeschwindigkeit.

Die differential-kalorimetrische Untersuchung zeigt auf, dass beide Halbhydrate (HH_{AIII} und HH_{alt}) Anteile der Hydratationswärmeentwicklung innerhalb eines exothermen Reflexes liefern. Die Reaktivität ist umso geringer, je höher der Anteil an HH_{AIII} ist. Dies macht sich am deutlichsten in der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar. Der Unterschied zum reinen HH_{alt} bleibt oft unabhängig von der Anwesenheit von Alterungs-, Restdihydrat oder Anhydrit II sichtbar. Die Abbildungen 5 a und b zeigen den direkten Vergleich beider Halbhydrate vor und nach einer alterungsbedingten Dihydratbildung.



Tab. 2: Phasenzusammensetzung vor der Alterung

Probe ungealtert	Brennregime	DH/HH/AIII/AII
BK_10h/110°C	10h/ 110°C	0/53/42/5 [%]
BK_5h/250°C	5h/ 250°C	0/2/84/14 [%]

Abb. 5: Unterschied in Reaktivität von Halbhydrat aus AIII (fett) und einem Gemisch aus 47 % HH_{AIII} und 53 % HH_{alt}
a) nach 3tägiger Alterung bei 98 % rel. LF ohne Dihydratbildung
b) nach 14tägiger Alterung bei 98 % rel. LF mit Dihydratbildung

Liegt ausschließlich Halbhydrat aus A III vor, ist die Induktionsperiode deutlich verlängert und das Reaktionsende wird später erreicht. Dies ist primär auf AII zurückzuführen, welches sich bereits sukzessive an den Grenzflächen der AIII-Kristallite bildet.

Abbildung 6 zeigt die Modellvorstellung dieser diffusionshemmenden Schicht schematisch. Die sofortige Aufhebung dieses Effektes bei Bildung oder Zugabe geringster Mengen an Dihydrat, welches als Keim wirkt, macht deutlich, dass Halbhydrat aus AIII insbesondere hinsichtlich der Keimbildung ungünstige Eigenschaften aufweist. Auch an Anhydrit II ist tendenziell eine Stabilisierung erkennbar. Sie äußert sich vor allem in einem späteren Reaktionsende. [2, 5, 6]

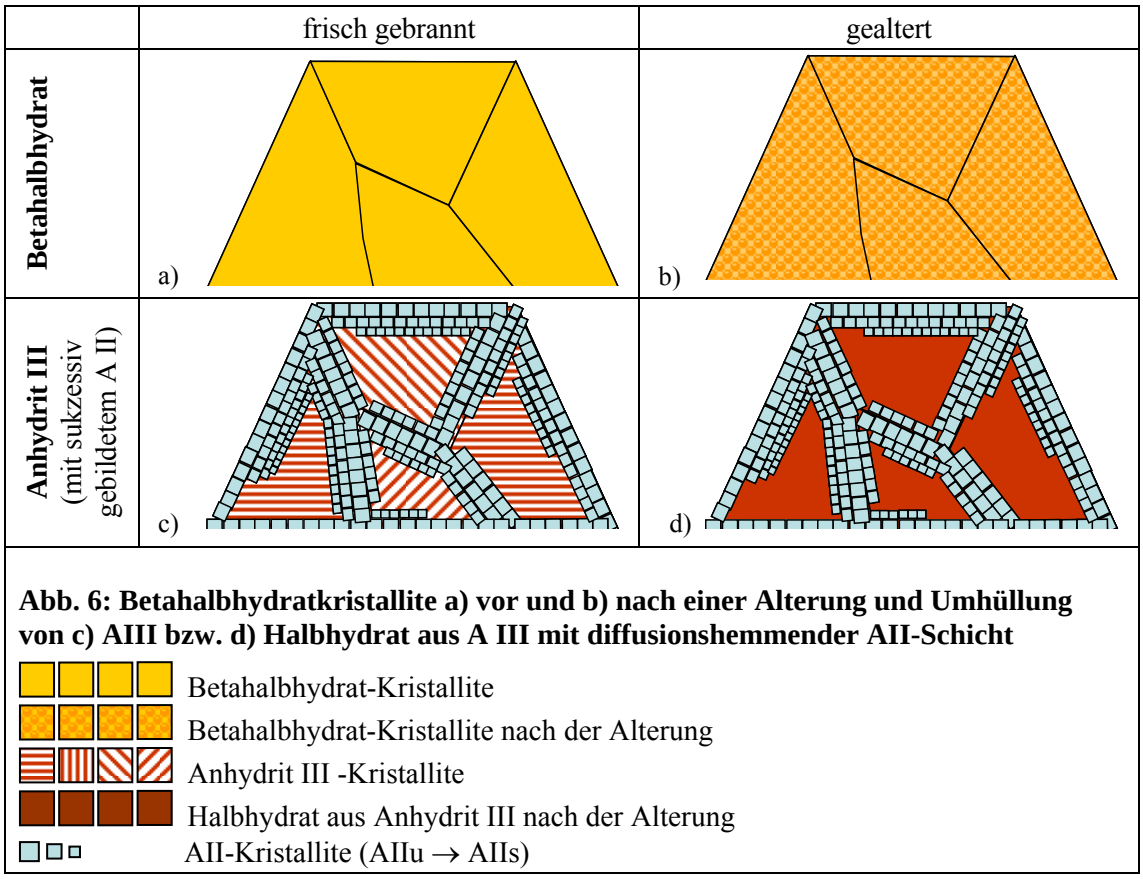


Abb. 6: Betahalbhydratkristallite a) vor und b) nach einer Alterung und Umhüllung von c) AIII bzw. d) Halbhydrat aus A III mit diffusionshemmender AII-Schicht

Schlussfolgerungen hinsichtlich der Unterschiede von HH_{alt} und HH_{AIII}

Aus Anhydrit III, der vormals instabilsten Phase mit der höchsten Reaktionswärme und -geschwindigkeit, entsteht ein vergleichsweise träges Halbhydrat. Anhand der Kristallitgröße ist dies nicht zu erklären. Sie ist bei Halbhydrat aus AIII entstehungsbedingt deutlich kleiner (Abb. 6 d) als gebranntes oder gealtertes Halbhydrat (Abb. 6 a u. b). Die Ursache ist im Unterschied der Phasentransformation zu suchen. Durch die Beladung der Hohlkanäle von A III wird eine erhöhte Stabilität von kleinen Kristalliten erzeugt. Wohingegen das schlagartige Entweichen von nahezu 15 % Kristallwasser bei der Dehydratation von Dihydrat und die kurze Kristallisationszeit von Betahalbhydrat zu weniger stabilen Kristalliten führt, obwohl diese größer sind.

Abb. 7 verdeutlicht die unterschiedlichen Phasentransformationen von Dihydrat und AIII in Halbhydrat anhand einer schematischen Darstellung. Sie zeigt qualitativ die unterschiedlichen Reaktionszeiten von frisch gebranntem und gealtertem Halbhydrat sowie von Halbhydrat aus AIII. Außerdem wird deutlich, dass gealtertes Halbhydrat und Halbhydrat aus AIII trotz unterschiedlicher Kristallitgrößen vergleichbare Wärmemengen freisetzen (s.a. $Q(t_{max})$ in Abb. 5). Weiterhin soll dargestellt werden, dass der

anfängliche Alterungsfortschritt von Halbhydrat aus Dihydrat (HH_{alt}) rasant zu einer geringeren Reaktivität führt. Sie ist durch eine geringere Wärmefreisetzung und Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet.

Bei ausreichender Bildung von Dihydrat infolge Alterung wird die Beschleunigung wirksam, welche zu verkürzten Reaktionszeiten führt. Der weitere Alterungsfortschritt verläuft merklich langsamer und wird vom Alterungsfortschritt von Halbhydrat aus A III (HH_{AIII}) bald eingeholt. Der Beitrag von Anhydrit II auf der Oberfläche von AIII zu einer nochmals verlängerten Reaktionszeit ist ebenfalls dargestellt (AIII + AII).

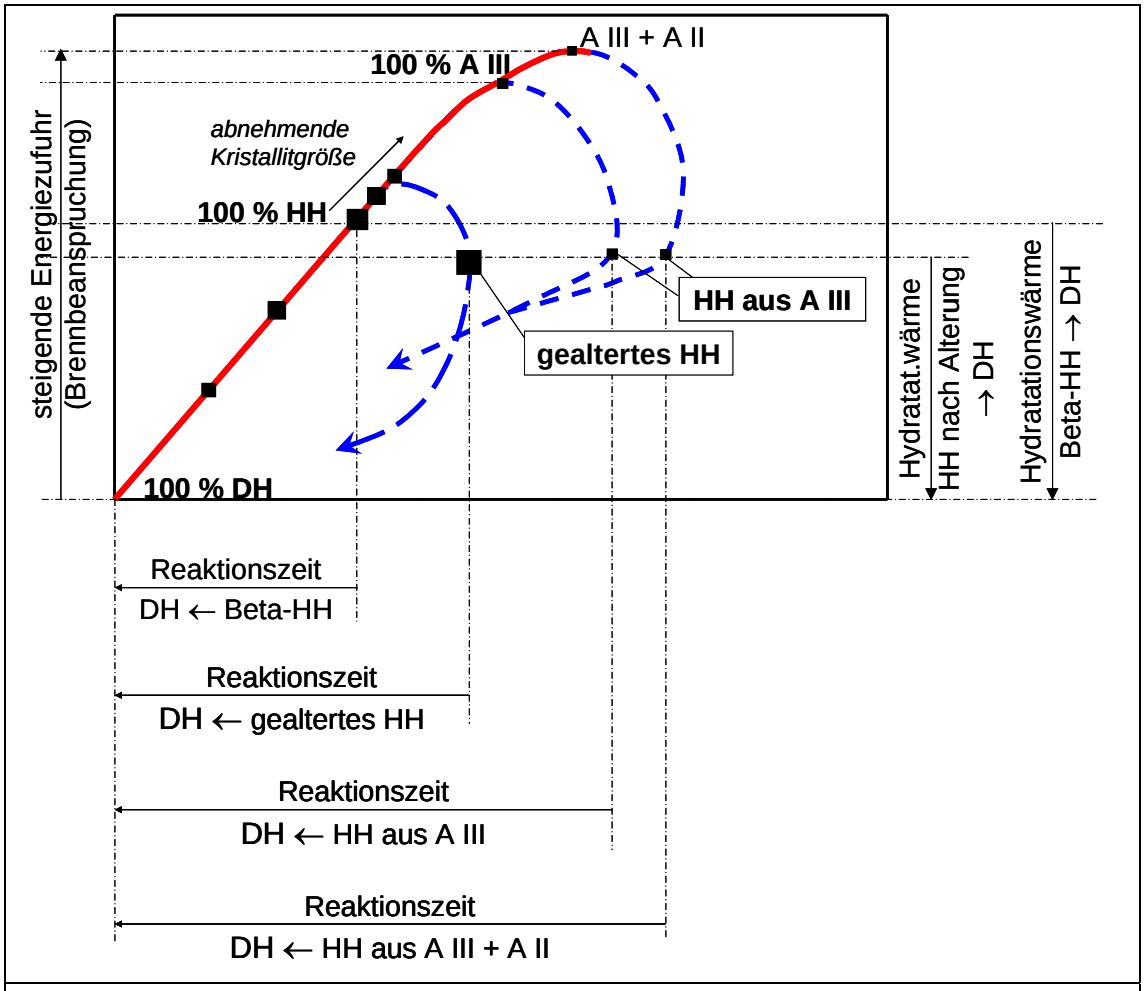


Abb. 7: Transformation der Halbhydrate

durch Brennen: Dihydrat → Halbhydrat → Anhydrit III → A II

durch Alterung: I Halbhydrat → gealtertes Halbhydrat

II Anhydrit III → Halbhydrat aus A III

verschiedene Kristallitgrößen schematisch

Zusammenfassung

Ausgewählte Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Alterung von Calciumsulfaten zeigen anhand von trocken gebrannten REA-Gips-Bindern, welche bei 66 und 98 % rel. LF definiert altern, dass die Höhe der Luftfeuchte Umfang und Geschwindigkeit der

Wasserdampfadsorption bestimmt. Herauszustellen ist, dass auch die Geschwindigkeit der AIII-Umwandlung in Halbhydrat hiervon beeinflusst wird. Überdies adsorbiert Halbhydrat eine größere Wassermenge als AII. Die Sorptionsmenge steigt außerdem mit zunehmender BET- Oberfläche.

Die Alterung findet je nach Reaktivität des Binders in unterschiedlichem Maße statt. Das Reaktionsverhalten ist vom Alterungsfortschritt abhängig. Besonders zu beachten ist die generelle Stabilisierung der abbindefähigen Phasen, welche eine Abnahme von Hydratationsgeschwindigkeit, -intensität und -wärmemenge verursacht. Die beschleunigende Wirkung von Alterungsdihydrat überlagert die Verlangsamung der Reaktion.

Besonders hervorzuheben ist das unterschiedliche Hydratationsverhalten von Halbhydrat, welches infolge Wasserdampfaufnahme aus Anhydrit III entsteht (HH_{AIII}) im Vergleich zu gealtertem Betahalbhydrat (HH_{alt}). Dies wird erstmals separat betrachtet und weist charakteristische Besonderheiten auf. Es zeigt eine merklich geringere Hydratationsgeschwindigkeit, solange kein Dihydrat vorhanden ist. Diese Verlangsamung ist auf den hohen Energiegewinn bei der Beladung der AIII-Hohlkanäle mit gasförmigem Wasser sowie die diffusionshemmende Wirkung von AII auf der AIII-Oberfläche zurückzuführen. Sie nimmt anteiligen Einfluss auf die Gesamtreaktion von Halbhydrat ($HH_{alt} + HH_{AIII}$).

Literatur

[1] Dörfler, H.-D.: Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 2002

[2] Fischer, H.-B.; Müller, M.; Nowak, S.: Calciumsulfate und Luftfeuchtigkeit (Calcium sulfates and air humidity), ZKG INTERNAT., 60 (2007) 2, S.48-54

[3] Nowak, S.; Fischer, H.-B.: Betrachtungen alterungsbedingter Dihydratneubildungen, Maltoviny 2004, III. Odborná konference o vědě, Brně 2004, S. 159-169

[4] Nowak, S.; Fischer, H.-B.: To the aging behavior of Calcium Sulphate Binders, Cheminė Technologija Nr. 3 (33), Kaunas Technologija 2004, S. 58-65

[5] Nowak, S.; Fischer, H.-B.; Usherov-Marshak, A. V.; Sopov, V. P.: Calcium sulphate phases in calorimetry, Mod. Build. Mat. Structures Techn., pp. 85-86 Vilnius/ Lit. 2007

[6] Nowak, S.; Fischer, H.-B.; Usherov-Marshak, A. V.; Sopov, V. P.: Influence of ageing on hydration heat and hydration kinetics of Calcium Sulphate Hemihydrate and Anhydrite III, Journal of Civil Engineering and Management, Vilnius/ Litauen 2009

[7] Nowak, S.; Fischer, H.-B.: Nachweis des adsorbierten Wassers von Calciumsulfaten, ibausil Tagungsband 1, Weimar 2009, S. 1-0407 – 1-0412

[8] Nowak, S.; Fischer H.-B.: Zum Sorptionsverhalten abbindefähiger Calciumsulfatphasen, ibausil Tagungsband 1, Weimar 2006, S. 1-0791 – 1-0799

[9] Ostradecký, I. ; Nowak, S.; Fischer, H.-B.: Změny vlastností alfa a beta sádry při uložení ve vlhkém prostrédí (Eigenschaftsänderungen von Alpha- und Beta-Halbhydrat durch Alterung in feuchter Umgebung), Sádra 2005, Sbornik příspěků semináře, S. 12 – 19

Verfasser:

Dipl.-Ing. Saskia Nowak
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
D – 99423 Weimar

Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
D – 99423 Weimar

Trettin, Reinhard; Pritzel, Christian

Untersuchungen zum Abbindeverhalten von Calciumsulfaten

Abstract:

Um den Mechanismus der Hydratation von Calciumsulfat-Halbhydraten besser zu verstehen, wurde der Vorgang mit verschiedenen Methoden untersucht.
Mit Hilfe der Lichtmikroskopie (LM) sind qualitative Aussagen über die Kinetik der Reaktion sowie über die Gefügebildung unter *in situ-Bedingungen* möglich. Die so gewonnenen Informationen wurden durch weitere Methoden ergänzt. Die Kinetik der Reaktion wurde mit Hilfe der Differenz- Wärmeflusskalorimetrie (DCA) bestimmt. Hierbei wurden auch verschiedene Wasser-/Gips- Werte berücksichtigt. Die Morphologie der entstehenden Gipskristalle wurde zusätzlich mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Außerdem wurde der pH-Wert und die Leitfähigkeitsentwicklung während der Reaktion parallel zur Ionenkonzentration in der Lösung gemessen. Die Abbindeexpansion und die thermische Dehnung des Reaktionproduktes konnten mit Hilfe der Dilatometrie (DIL) gemessen werden. Das Erstarrungsverhalten wurde nach Vicat ermittelt und mit der *in situ* Ultraschallmessung (UM) verglichen. Die Entwicklung des Phasenbestandes konnte mit Hilfe der *in situ* Pulverdiffraktometrie (XRD) untersucht werden.
Aus dem Vergleich dieser Methoden lässt sich der Einfluss der Gefügebildung auf den Erstarrungsprozess ableiten. Der Verlauf der Reaktionswärme wird im Zusammenhang mit der Phasenbildung und der Gefügeentwicklung sowie der Leitfähigkeit und der Ionenkonzentrationen diskutiert

Einleitung:

Für den Mechanismus der Hydratation von Calciumsulfaten werden in der Literatur seit langer Zeit verschiedene Theorien diskutiert. Ein Auflösung von Halbhydrat und das Auskristallisieren von Dihydrat aus der entstehenden Lösung wurde von Lavoisier und Le Chatelier beschrieben [1]. Hierzu ist besonders zu beachten, dass die Löslichkeit von Halbhydrat bei 20 °C deutlich über der von Dihydrat liegt [2]. Eine Lösung die Halbhydrat enthält ist bezogen auf das Dihydrat also immer deutlich übersättigt. Cavazzi und Traube haben eine gelartige Zwischenphase bei der Bildung von Gipskristallen beschrieben [3]. Nach Periderij und Eipeltauer kommt es zusätzlich zu dem vom Le Chatelier und Lavoisier beschriebenen Prozess zu einer sogenannten inneren Hydaratation. Dieser Vorgang wird als ein umklappen des Kristallgitters durch eine Wasseraufnahme beschrieben, bei dem die äußere Form der Partikel erhalten bleibt [4]. Insgesamt wird der Mechanismus der Hydratation von Calciumsulfaten trotz zahlreicher Untersuchungen auch in neuerer Zeit bisher immer noch nicht ausreichend verstanden. Deshalb sollte mit der vorliegenden Arbeit unter Einbeziehung verschiedener Methoden ein Beitrag zum Verständnis des Hydratationsvorgangs geleistet werden. Besonderes Augenmerk wurde hier auf die Kristallmorphologie und den Kristallisationsvorgang, die Lösungsphase sowie die Kinetik der Reaktion gelegt.

Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion:

Zur Untersuchung der unterschiedlichen Aspekte des Mechanismus wurden verschiedene Methoden herangezogen. Der Wasser / Gips-Wert (W/G-Wert) wurde jeweils den Bedürfnissen der Methode angepasst. Ein Einfluss der W/G-Wertes auf die Kinetik, bzw. die Morphologie der entstehenden Gipskristalle wurde daher ebenfalls untersucht und die Ergebnisse in einem weiteren Beitrag zusammengefasst.

Reaktionswärmeentwicklung:

In einem ersten Schritt wurde die Kinetik der Reaktion mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie untersucht. Hierzu wurden 2g des Hemihydrates in ein Reagenzglas gefüllt und in einem Kalorimeter mit 2g Wasser zur Reaktion gebracht. Dieser W/G-Wert hat den Vorteil, dass eine vollständige Benetzung des Hemihydrates und eine vollständige Reaktion sichergestellt sind. Die freiwerdende Reaktionswärme wird über 4 Stunden gemessen. Diese Messung wurde zuerst durchgeführt, weil die Ergebnisse helfen die Messzeit für die übrigen Methoden abzuschätzen. Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse. Nach geringer Zunahme der Wärmeentwicklung folgt eine Induktionsperiode, nach ca. einer halben Stunde beginnt die Hauptreaktion unter Ausbildung eines Maximums nach ca. 80 Minuten. Aus dem Verlauf der Wärmeentwicklung lässt sich entnehmen, dass die Reaktion nach ca. 4 Stunden weitgehend abgeschlossen ist, siehe Abbildung 1.

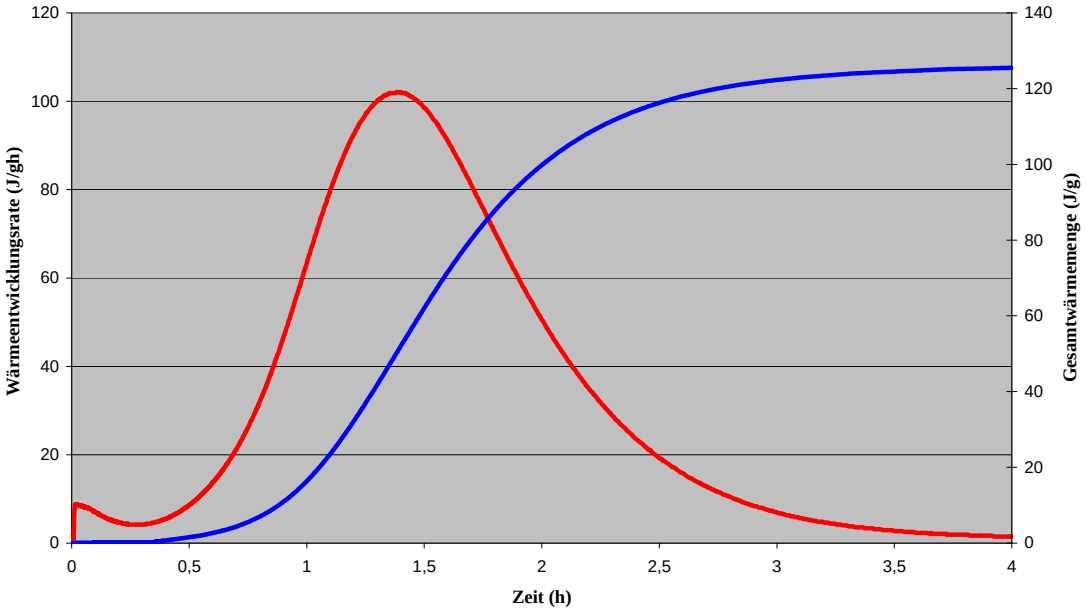


Abb. 1: Reaktionsverlauf von Alpha-Halbhydrat an Hand der Wärmeflusskalorimetrie (DCA) Alphahalbhydrat

In Anlehnung an die Einteilung der Stadien der Hydratation von Portlandzement, lassen sich auch für die Hydratation von Halbhydrat unterschiedliche Stadien ableiten, Präinduktionsperiode, Induktionsperiode, Hauptreaktion und Abklingperiode [5]. Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen lässt sich aus dem Verlauf der Reaktion ableiten, dass nach ca. 20 Minuten, also am Minimum der Reaktionswärmeentwicklung (Induktionsperiode), nach ca. 80 Minuten am Maximum der Reaktionswärmeentwicklung (Übergang zwischen Hauptreaktion und Abklingsperiode) und nach ca. 4 Stunden (Abklingperiode) Bilder aufgenommen werden müssen.

Morphologie und Gefügeentwicklung:

Die Lichtmikroskopie wurde in einer speziell entwickelten Messzelle durchgeführt [6]. Hierzu wurde ein Dichtring aus Gummi mit wasserunlöslichem Schlifffett auf einen Objektträger geklebt, die Messzelle mit Wasser und Halbhydrat gefüllt und die Zelle nach oben mit einem Deckglas, welches ebenfalls mit Schlifffett verklebt wurde, verschlossen. Diese Zelle ist für ca. 4 Tage ausreichend dicht, für Langzeitversuche, auch über Jahre hinweg, kann ein Zweikomponentenkleber an Stelle des Fettes eingesetzt werden. Nach dem Füllen der Zelle, wurde mit Hilfe der Lichtmikroskopie innerhalb von 4 Stunden alle 60 Sekunden ein Bild aufgenommen. Diese Bilder wurden zu einem Film zusammengesetzt.

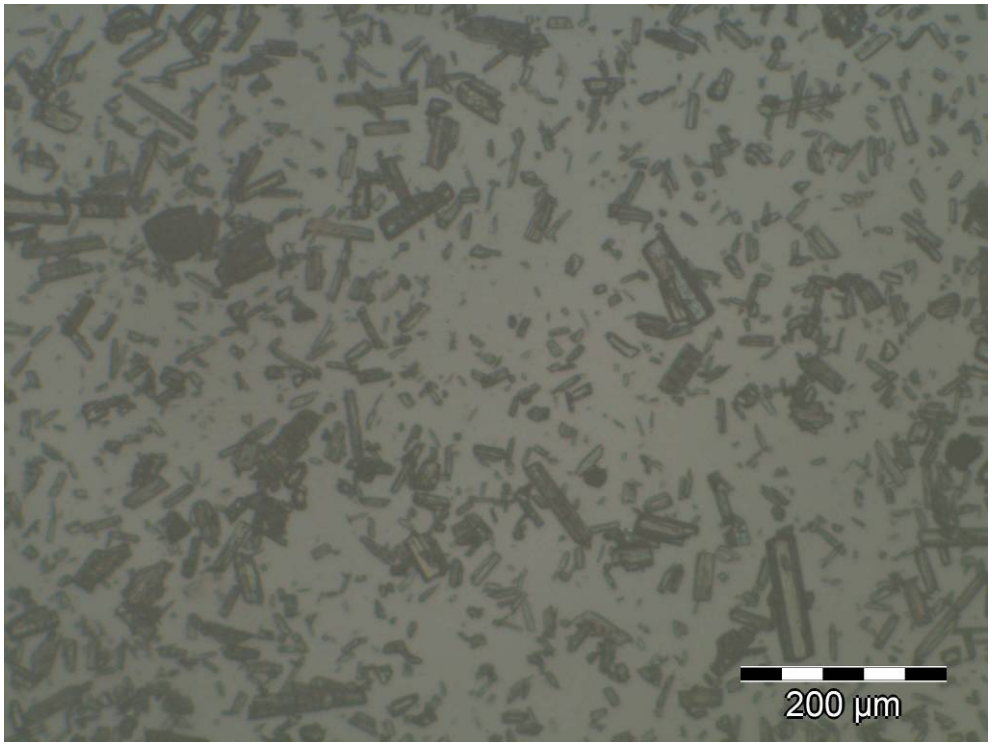


Abb. 2: Reaktion von Alpha-Halbhydrat mit Wasser nach 2 Minuten; 150fache Vergrößerung

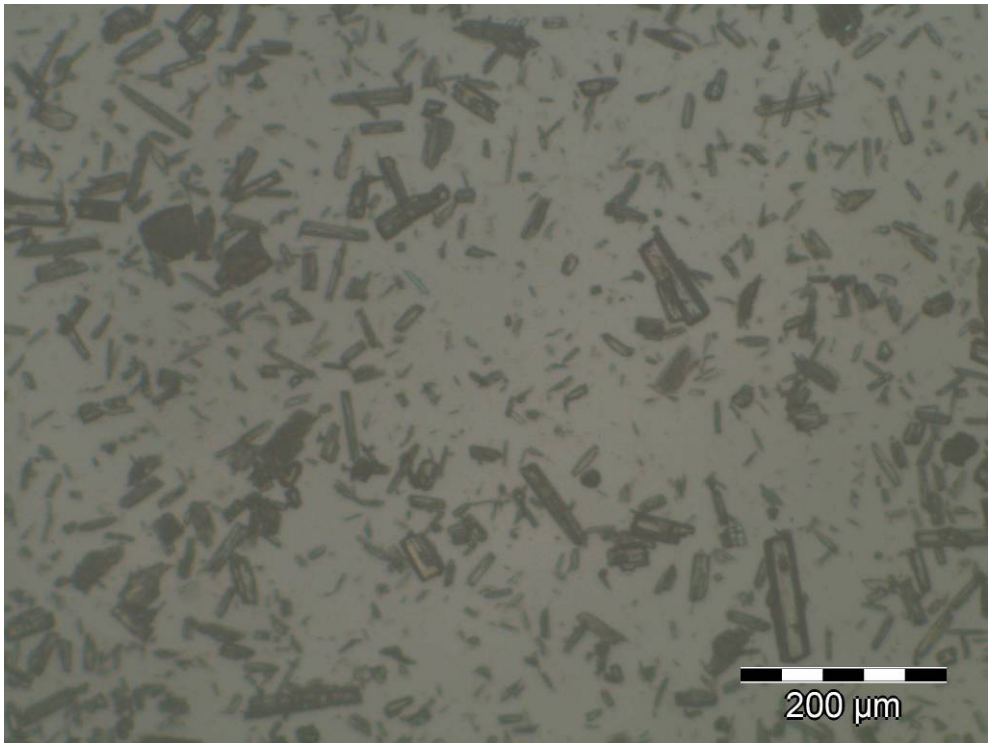


Abb. 3: Reaktion von Alpha-Halbhydrat mit Wasser nach 20 Minuten; 150fache Vergrößerung

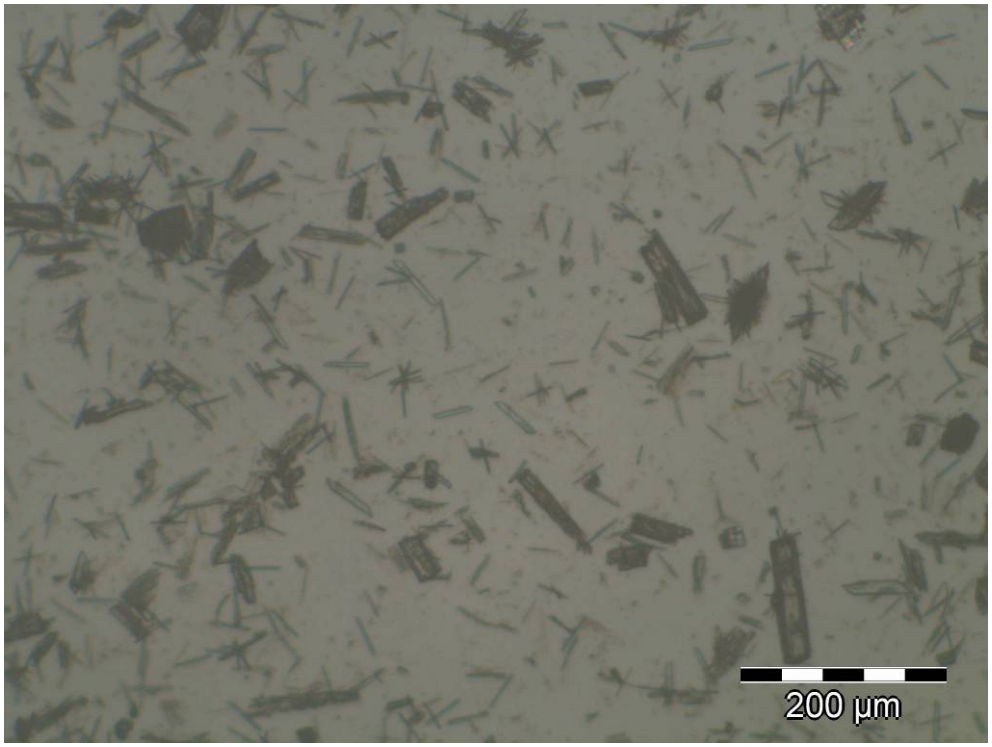


Abb. 4: Reaktion von Alpha-Halbhydrat mit Wasser nach 80 Minuten; 150fache Vergrößerung

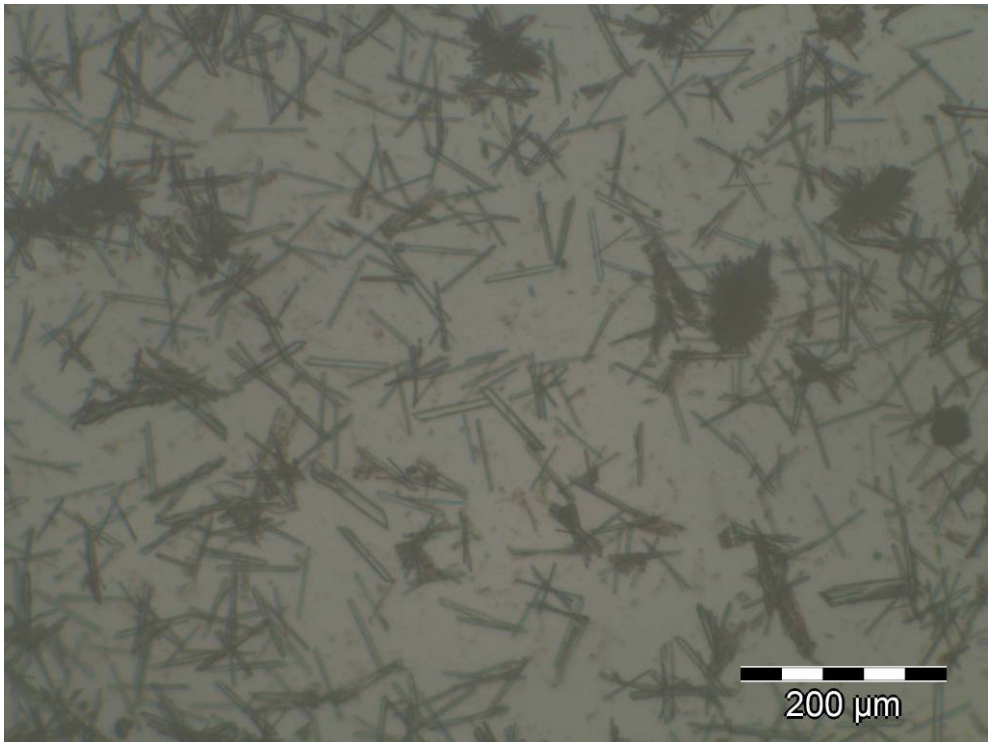


Abb. 5: Reaktion von Alpha-Halbhydrat mit Wasser nach 240 Minuten; 150fache Vergrößerung

Aus den oben dargestellten Aufnahmen wird deutlich, dass während der Präinduktionsperiode im Wesentlichen eine Auflösung von Halbhydrat auftritt und nach 20 Minuten nur einige wenige sehr kleine Reaktionsprodukte auftreten. Zum Ende der Hauptreaktion ist das Kristallwachstum bei weitem noch nicht abgeschlossen. Die Keimbildung scheint hauptsächlich während der Induktionsperiode stattzufinden. Während der Abklingperiode kommt es fast ausschließlich zu einem Kristallwachstum und zur Auflösung von Halbhydrat. Dieses Halbhydrat neigt zur Bildung von langen, mehr oder weniger stark verzweigten Kristallnadeln.

Das sich Halbhydratkristalle nicht immer gleichmäßig über die Fläche auflösen kann aus Abbildung 5 entnommen werden. Hierzu wurden einige Halbhydratkristalle nach 30 Minuten in Wasser entnommen, getrocknet und im Rasterelektronenmikroskop betrachtet.

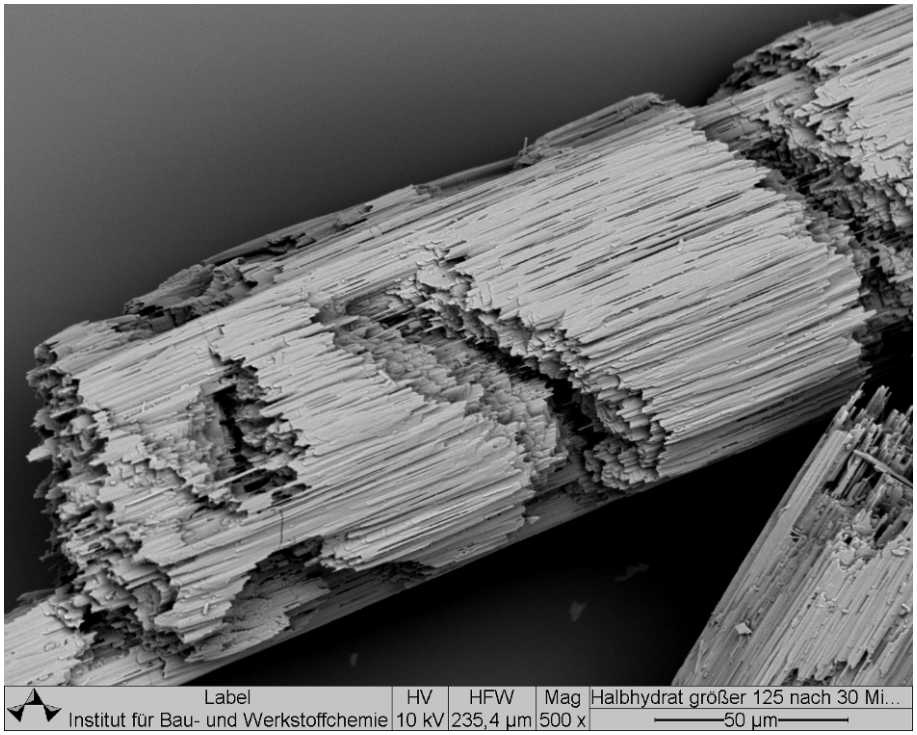


Abb. 6: Alpha-Halbhydrat in Wasser 30 Minuten nach Wasserzugabe 500fache Vergrößerung

Zusammensetzung der Lösungsphase:

Mit Hilfe der Ionenchromatographie wurde die Zusammensetzung der Lösungsphase näher untersucht. Hierzu wurden 20g Halbhydrat in 800 ml Gips eingerührt und nach verschiedenen Zeiten Proben aus der Lösung entnommen. Diese Proben wurden sofort druckfiltriert um mögliche Dihydrat- bzw. Halbhydrat-Pratikel auszuschließen. Das Filtrat wurde dann für die Messung im Ionenchromatographen verdünnt. Dieses Verdünnen verhindert außerdem die Bildung von Dihydrat aus der übersättigten Lösung und erfolgte daher auch sehr schnell. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt. In dieser Abbildung wurden außerdem die theoretischen Sulfatgehalte von gesättigten Dihydrat- und Alpha-Halbhydratlösungen nach [2] eingezeichnet. Es zeigt sich, dass der Sulfatgehalt bis zum Beginn der Induktionsperiode ansteigt, bis zu deren Ende konstant bleibt und zu Beginn der Hauptreaktion abfällt um in deren Verlauf wieder leicht anzusteigen. Zu Beginn der Retardationsperiode beginnt auch die Sulfatkonzentration zu fallen. Nach sehr langen Reaktionszeiten fällt die Sulfatkonzentration auf den theoretischen Wert. Bemerkenswert ist außerdem, dass die theoretische maximale Löslichkeit von Halbhydrat nicht erreicht wird. Zum einen lässt sich feststellen, dass die maximale Sulfatkonzentration in demselben Halbhydrat größer wird, wenn die Partikel feiner aufgemahlen werden, aber auch so wird der theoretische Wert nicht erreicht. Dies wurde in einem weiteren Experiment ermittelt. Die Lösungsgeschwindigkeit ist demnach abhängig von der Oberfläche. Durch die höhere Übersättigung kann auch die schnellere Reaktion kleinerer Halbhydrat-Partikel erklärt werden. Der theoretische Wert

der Sulfatkonzentration wird nicht erreicht, weil sich schon zu Beginn der Reaktion erste Gipskristalle bilden, die die Sulfatkonzentration absenken. Dies kann den lichtmikroskopischen Aufnahmen entnommen werden. Außerdem kommt es zum Ende der Reaktion zu einer Ostwaldreifung der Kristalle.

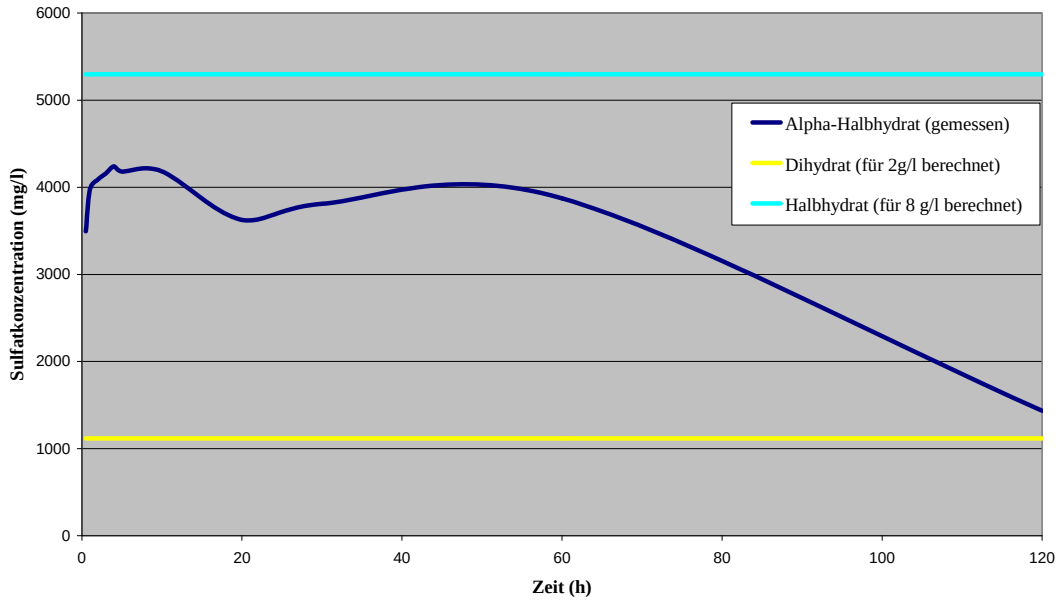


Abb. 7: Sulfatkonzentration, Alpha-Halbhydrat in Wasser gemessen mit der Ionenchromatographie

Festigkeitsentwicklung:

Versteifungsbeginn und Ende wurden nach DIN 1168 Teil 2 gemessen. Das Halbhydrat wurde mit einem W/G-Wert von 0,33 angerührt. Das Rühren wurde in einem Vakuummischer nach einer Einsumpfzeit von 30 Sekunden mit einer Dauer von 60 Sekunden durchgeführt. Der Versteifungsbeginn wurde nach 17 Minuten, das Versteifungsende nach 23 Minuten festgestellt. Zu diesem Zeitpunkt liegen bereits erste Dihydrate vor und die Ionenkonzentration des Sulfates sinkt deutlich ab, was ebenfalls auf die Bildung von Dihydrat zurückzuführen ist.

Die Abbindeexpansion wurde mit Hilfe eines Dilatometers gemessen. Hierzu wurde die Mischung, welche auch zur Messung der Versteifungszeiten benutzt wurde, in einen Pulverprobenhalter gegeben und bei 25°C isotherm die Volumenänderung gemessen. Der Aufbau wurde mit den Ergebnissen der Messung der Abbindeexpansion mit der Schwindrinne verglichen. Die Volumenänderung in den ersten Minuten kann mit der Schwindrinne nicht gemessen werden. Die Dehnung ausgehend von diesem Wert entspricht bis zum Reaktionsende allerdings den Ergebnissen der Schwindrinne. Die kleine Volumenänderung am Anfang kann auf die Auflösungsprozesse zu Beginn der Reaktion zurückgeführt werden. Die anschließende Expansion hängt mit der Gefügeausbildung zusammen. Die gebildeten Dihydratpartikel bestehen in diesem Fall aus langen dünnen Nadeln, welche stark verzweigt sind. Die Expansion fällt bei Produkten die kürzere, weniger verzweigte Kristalle bilden kleiner aus. In diesem Fall

zeigt sich, dass die Abbindeexpansion nach Ende der Hauptreaktion weitgehend abgeschlossen ist. Der Anteil der Expansion nach Abschluss der Hauptreaktion liegt bei ca. 15%.
Die Ergebnisse der Dilatometrie-Messung sind in Abbildung 8 dargestellt.

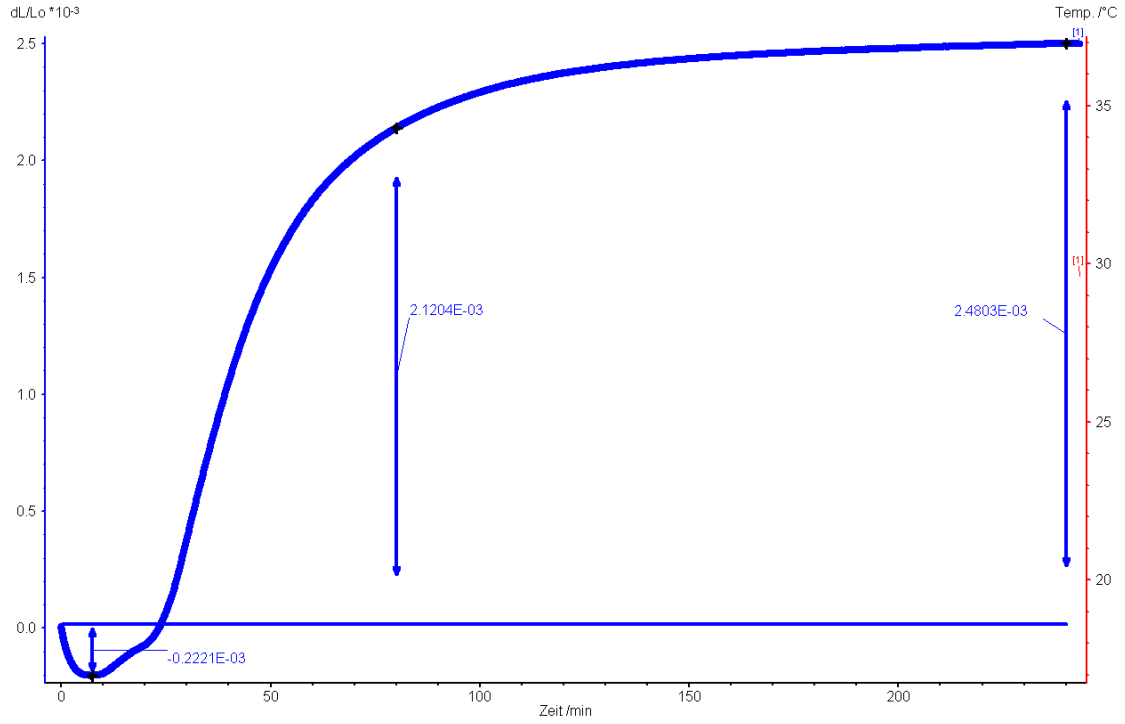


Abb. 8: Abbindeexpansion, Alpha-Halbhydrat in Wasser gemessen mit dem Dilatometer

Die Festigkeitsentwicklung dieses Systems wurde außerdem mit Hilfe der *in situ* Ultraschallmethode bestimmt. Darüber hinaus wurde die Reaktion mit verschiedenen Zusatzmitteln beeinflusst und entsprechend gemessen Die Ergebnisse sind in gesonderten Beiträgen dargestellt.

Zusammenfassung:

Die Hydratation von Calciumsulfat-Halbhydrat ist ein hoch komplexer Vorgang, daher sind zur Untersuchung der Reaktion von Halbhydrat und Wasser verschiedene Methoden nötig, die verschiedene Teilaspekte untersuchen. Zur Untersuchung der Gefügebildung ist die optische Mikroskopie sehr gut geeignet. Die Gefügebildung beeinflusst auch die Abbindeexpansion und die Festigkeitsentwicklung. Die Abbindeexpansion kann mit Hilfe des Dilatometers oder der Schwindrinne gemessen werden. Die Festigkeitsentwicklung lässt sich mit Hilfe der in situ Ultraschalltechnik verfolgen. Die Kinetik und damit der Reaktionsumsatz können mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie dargestellt werden. Eine Untersuchung der Lösungsphase ist sehr aufschlussreich und kann mit Hilfe der Ionenchromatographie durchgeführt werden.
Die Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates und die daraus entstehende Übersättigung der Lösung bezogen auf das Dihydrat haben einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktion von Halbhydrat mit Wasser. Eine Auflösung einmal gebildeter Dihydratkristalle kann zu keinem Zeitpunkt beobachtet werde. Der Grad dieser Übersättigung hängt von der Größe der eingesetzten Halbhydratkristalle ab. Ein erreichen der aus der Literatur bekannten Löslichkeit von Halbhydrat bei 25 °C konnte innerhalb des untersuchten Zeitraums nicht erreicht werden, da es schon zu Beginn der Reaktion zur Bildung von Dihydrat kommt, was die Ionenkonzentration absinken lässt. Es bildet sich also bezogen auf die Auflösung von Halbhydrat kein Gleichgewichtszustand aus, da die Löslichkeit von Dihydrat geringer ist und das Gleichgewicht durch Ausfallen von Dihydrat gestört wird. Die Auflösung von Halbhydrat und die Bildung von Dihydrat wie von Le Chatelier und Lavoisier beschrieben konnte bestätigt werden. Darüber hinaus wurde eine innere Hydratation, wie von Periderji und Eipeltauer beschrieben, in einigen Fällen beobachtet [7,8]. Die Festigkeit, welche zur Messung des Versteifungsendes nötig ist, wird durch einen sehr kleinen Teil der Gefügeausbildung erreicht. Aus weiteren Messungen geht hervor, dass bei anderen Dihydratmorphologien teilweise ein wesentlich größerer Reaktionsfortschritt zum Erreichen dieses Zustandes nötig ist. Die Auflösung des Dihydrates erfolgt bis zum Ende der Hauptreaktion und zu Beginn der Abklingperiode ist kein Halbhydrat mehr vorhanden.

Literatur:

[1] M.H. Le Chatelier : Crystalloids against colloids in the theory of cements, Trans. Faraday Soc. 14 (1919) 8.

[2] Roland Benedix; Bauchemie; Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten; 4. Auflage; Verlag Vieweg + Teubner; Wiesbaden; 2008

[3] Cavazzi, A: Das gelatinöse Calciumsulfat und das Abbinden des Gipses; Kolloid-Zeitschrift 11 (1912) 196

[4] Eipeltauer, E: Erzeugung von kriechfesten Hartgipsen; Zement-Kalk-Gips 6 (1960) 259

[5] Tretin, R.; Abbinden von Gips, Abbau und Neubau; Tagungsband zur 1. Marburger Gipstagung; Marburg 1996

[6] Pritzel, C.; Sakalli, Y.; Trettin, R.; In-situ optical microscopy and ultra-sonic measurements for quality assurance in gypsum plants; Global Gypsum Magazine September / October 2010; Seite 16 bis 26

[7] Pritzel, C.; Trettin, R.; In situ Beobachtung der Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat; 3. Marburger Gipstagung 2002; Tagungsband Seite 78

[8] Pritzel, C.; Trettin, R.; Vergleichende Messungen zur Hydratation von Calciumsulfatsubhydraten mit unterschiedlichen Methoden; GDCh Tagung Bauchemie 2006 Karlsruhe; Tagungsband Seite 155 bis 164

Verfasser:

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

trettin@chemie.uni-siegen.de

Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

pritzel@chemie.uni-siegen.de

Pritzel, Christian; Trettin, Reinhard

Beeinflussung der Hydratation von Calciumsulfatsubhydraten

Abstract:

Die Hydratation technischer Gipse wird bewusst durch verschiedene Zusatzmittel und unbewusst durch Verunreinigungen oder Änderungen verschiedener anderer Parameter beeinflusst. Die meisten Zusatzmittel zeigen neben der gewünschten Wirkung oft auch verschiedene Nebenwirkungen. Um zu verstehen, wie verschiedene Zusatzmittel auf den Hydratationsvorgang wirken, wurde die Hydratation von technischem alpha- und beta- Halbhydrat unter Zugabe verschiedener Additive untersucht. Neben der Lichtmikroskopie (LM), die eine Beeinflussung der Morphologie nachweisen kann, wurde die Kinetik mittels Differenz-Wärmeflusskalorimetrie (DCA) untersucht. Die Ionen-Zusammensetzung der Lösungsphase wurde mittels Ionenchromatographie (IC) bestimmt. Die Messung der Festigkeitsentwicklung erfolgte mittels Vicat-Test und *in situ* Ultraschallverfahren (UM). So wurden der Hydratationsmechansimus verschiedener Hemihydrate unter Zusatz von Kaliumsulfat (Beschleuniger), Citronensäure (Verzögerer) und Polycarboxylatethern (Fließmittel) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass in allen Fällen die Morphologie der entstehenden Gipskristalle maßgeblich beeinflusst wurde. Zumeist war auch ein Einfluss auf verschiedene technische Eigenschaften nachweisbar, wie z.B. die Porosität, die Festigkeit und die Abformgenauigkeit.

Einleitung:

Die Hydratation von Calciumsulfat-Subhydraten verläuft im Wesentlichen über die Auflösung des Halbhydrates und die Neubildung von Dihydrat aus übersättigter Lösung. Dieser Prozess kann durch Veränderung der Reaktionsbedingungen oder durch Zusatzmittel beeinflusst werden. Häufig werden verschiedene Zusatzmittel genutzt um bestimmte Parameter von calciumsulfatbasierten technischen Bindemitteln zu steuern. Bekannte Beispiele hierfür sind Citronensäure [1] oder andere Fruchtsäuren als Verzögerer, Kaliumsulfat als Beschleuniger oder Polycarboxylatether als Fließmittel. Es gibt sehr viele weitere Beispiele, die in der Literatur [3] entnommen werden können. Diese Zusatzmittel beeinflussen allerdings zumeist mehrere Eigenschaften, so wirkt Citronensäure außerdem auch als Fließmittel. Es ist demnach von großer technischer Bedeutung zu verstehen wie die einzelnen Zusatzmittel auf die Hydaration wirken und wie sie die Produkte verändern. Aus diesem Grunde wurde der Einfluss dieser ausgewählten Zusatzmittel auf die Hydratation von Alpha-Calciumsulfathalbhydrat mit verschiedenen Methoden untersucht. Die Versuche wurden an verschiedenen Alpha- und Beta-Halbhydrat durchgeführt, im Rahmen dieses Beitrags wurde ein Alpha-Halbhydrat ausgewählt. Das unbeeinflusste Halbhydrat wurde ebenfalls mit den entsprechenden Methoden untersucht und die Ergebnisse können in einem gesonderten Beitrag [4] betrachtet werden. Zur Beobachtung der Reaktionskinetik wurde die Wärmeflusskalorimetrie herangezogen. Um den Kristallisationsprozess und die

Kristallmorphologie der entstehenden Gipskristalle zu verfolgen wurde die *in situ* Lichtmikroskopie eingesetzt. Die Morphologie wurde außerdem mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Zur Bestimmung der Festigkeitsentwicklung wurden die Vicat-Methode und die *in situ* Ultraschalltechnik herangezogen.

Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion:

Für die verschiedenen Methoden mussten unterschiedliche Wasser / Gips-Werte (W/G-Wert) eingesetzt werden. Die eingesetzten Zusatzmittelmengen beziehen sich jeweils auf die Menge des eingesetzten Halbhydrates und wurden in dem entsprechenden Zugabewasser gelöst. Bei der Beschreibung der einzelnen Methoden ist mit dem Begriff Zugabewasser im Folgenden immer die Lösung mit dem entsprechenden Zusatzmittel gemeint. Untersucht wurden verschiedene Konzentrationen an Zusatzmitteln, für diesen Beitrag wurden folgende Konzentrationen ausgewählt: Citronensäure 0,2 mol-%; Kaliumsulfat 1 mol-%, Fließmittel 0,5 M.-%.

Zur Messung des Reaktionsverlaufs wurde ein Reagenzglas mit 2g Halbhydrat gefüllt, darüber wurde eine Spritze mit 2g Wasser auf den Rand des Glases gesetzt, so dass die Kanüle am unteren Ende der Spritze bis in das Halbhydrat reicht. In der Spritze wird etwas Luft belassen. Diese Luft sorgt zum Einen dafür, dass das Wasser vollständig aus der Spritze gedrückt wird und zum Anderen für eine bessere Durchmischung des Halbhydrates mit Wasser. Die Spritzenkanüle wurde mit etwas wasserunlöslichem Schlifffett verschlossen, um eine Diffusion von Wasser in das Bindemittel vor dem Reaktionsstart zu verhindern. Die so vorbereitete Probe wurde in einem Wärmeflusskalorimeter vermessen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 1 und 2 zu sehen.

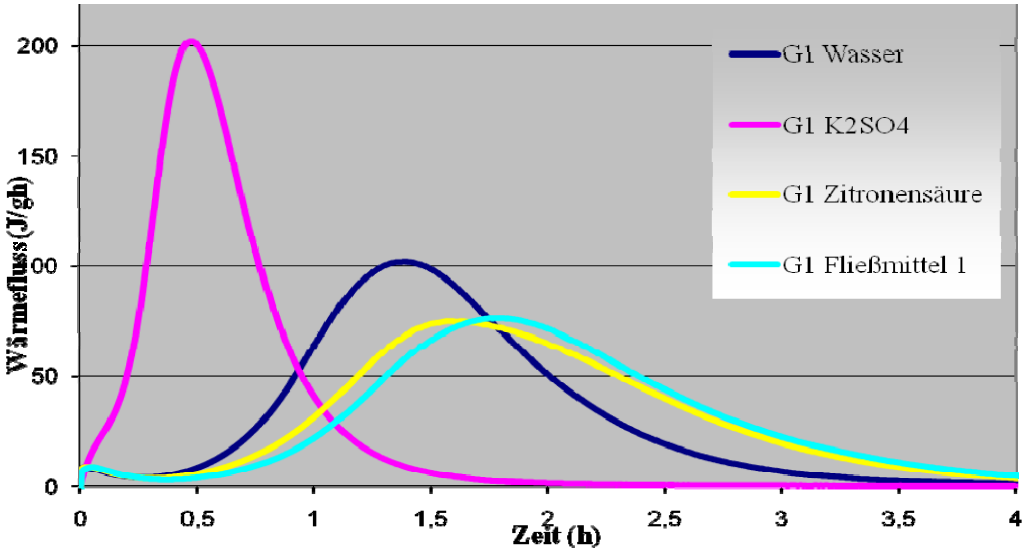


Abb.1: Wärmeentwicklung während der Reaktion von Alpha-Halbhydrat mit Wasser und Zusatzmitteln gemessen mit der Wärmeflusskalorimetrie

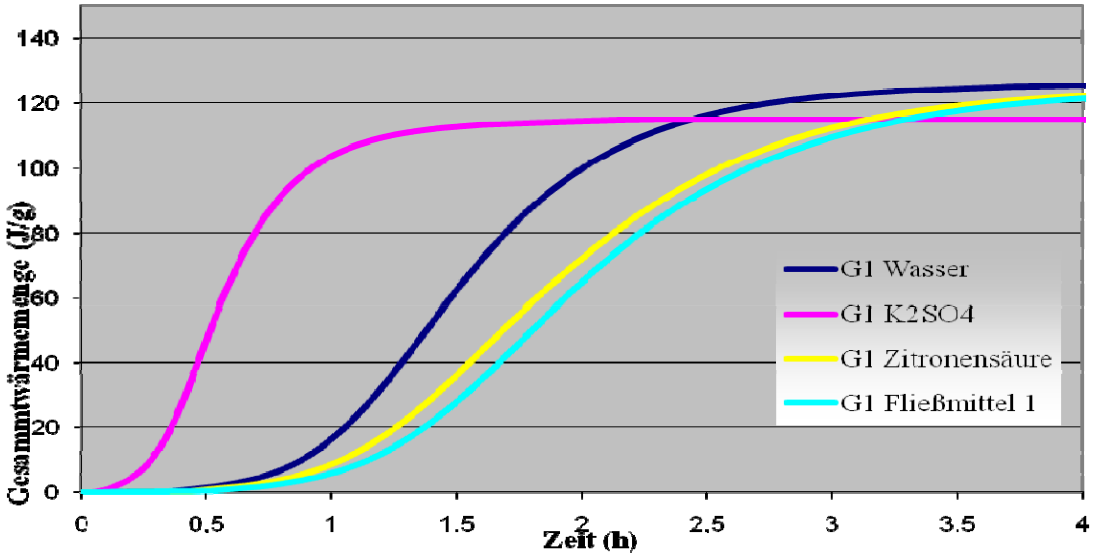


Abb.2: Gesamtwärmemenge der Reaktion von Alpha-Halbhydrat mit Wasser und Zusatzmitteln gemessen mit der Wärmeflusskalorimetrie

Aus Abbildung 1 und 2 geht deutlich hervor, dass Kaliumsulfat stark beschleunigend wirkt, während Citronensäure und das untersuchte Fließmittel verzögernde Wirkung haben. Die Gesamtwärme ist für alle Proben nach Reaktionsende nahezu gleich, einzig die Kaliumsulfatlösung senkt diese minimal. Die Reaktion kann für alle Proben nach ca. 4 Stunden als weitgehend abgeschlossen betrachtet werden. Sowohl das Fließmittel als auch die Citronensäure verlängern die Akzelerationsperiode und die Retardationsperiode. Eine Verlängerung der Dormaten Periode kann mit anderen Zusatzmittel erreicht werden. Die Zugabe von Kaliumsulfat unterdrückt die Dormate Periode.

In einem nächsten Schritt wurden der Kristallisationsvorgang sowie die Produktmorphologie mit Hilfe der Lichtmikroskopie untersucht. Hierzu wurde eine definierte Menge Halbhydrat in eine Messzelle bestehend aus einem Gummiring, welcher mit Schlifffett auf einen Objektträger geklebt wurde, gefüllt. Diese Messzelle wurde vollständig mit Wasser und Zusatzmittel gefüllt und mit einem Deckglas verschlossen. Abbildung 3 zeigt das Reaktionsprodukt mit Kaliumsulfat nach Abschluss der Reaktion, Abbildung 4 das Produkt mit Citronensäure und Abbildung 5 mit Fließmittel. Der Wasser/Gips-Wert liegt für diese Untersuchungen bei etwa 0,04, was etwas über dem 20-fachen der Löslichkeit von Gips liegt.
Aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen geht hervor, dass Kaliumsulfat das Längenwachstum der Gipskristallnadeln beschleunigt. Die Kristallnadeln wachsen sehr schnell und das Aspektverhältnis wird größer. Durch Fließmittel und Zitronensäure wird das Aspektverhältnis kleiner, die Reaktion wird deutlich verzögert und durch das Fließmittel sinkt die Verzweigungsdichte deutlich. Durch das Fließmittel bilden sich Kristallplättchen, ähnlich wie durch die Zugabe von Citronensäure wird das Wachstum der schnellst wachsenden Fläche stark gehemmt. Dieser Sachverhalt kann in Abbildung 6 überprüft werden, hier wurde die Probe mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen, wobei der W/G-Wert 0,33 entspricht. Die Rasterelektronenmikroskopie wurde bei allen Mischungen genutzt um zu prüfen,

welchen Einfluss der W/G-Wert auf die Kristallmorphologie hat. Mit diesen Untersuchungen lässt sich feststellen, dass die Kristalle in der Lichtmikroskopie erwartungsgemäß kleiner ausfallen, sonst ist aber kaum ein Einfluss feststellbar. Mit Hilfe der Lichtmikroskopie können Kristallplättchen, wie sie in Abbildung 4 zu sehen sind, schlechter detektiert werden als mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie.

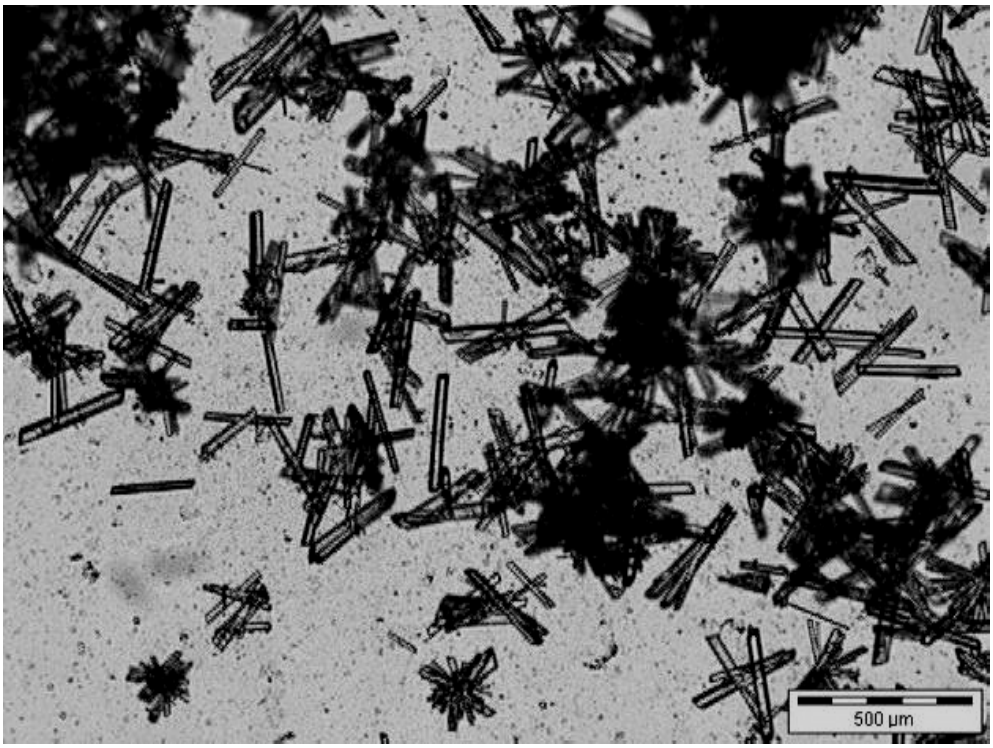


Abbildung 3: Reaktion von Calciumsulfathalbhydrat mit 1 mol-% Kaliumsulfat und Wasser nach 1,5 Std. (Reaktionsende)

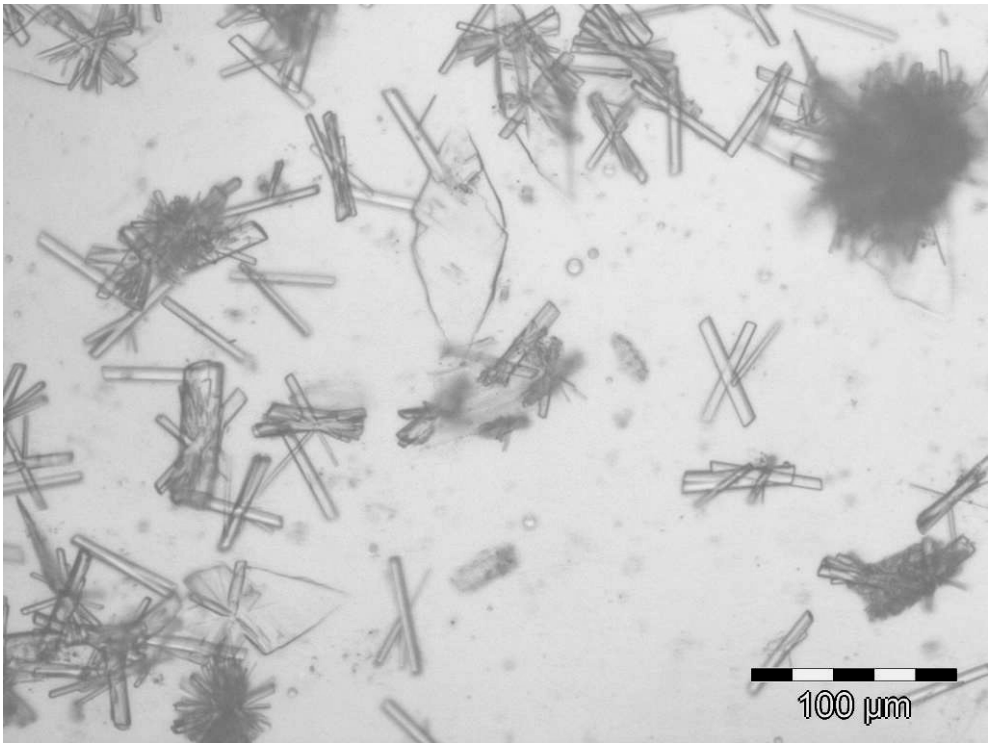


Abbildung 4: Reaktion von Calciumsulfathalbhydrat mit 0,2 mol-% Citronensäure und Wasser nach 5 Stunden (Reaktionsende)

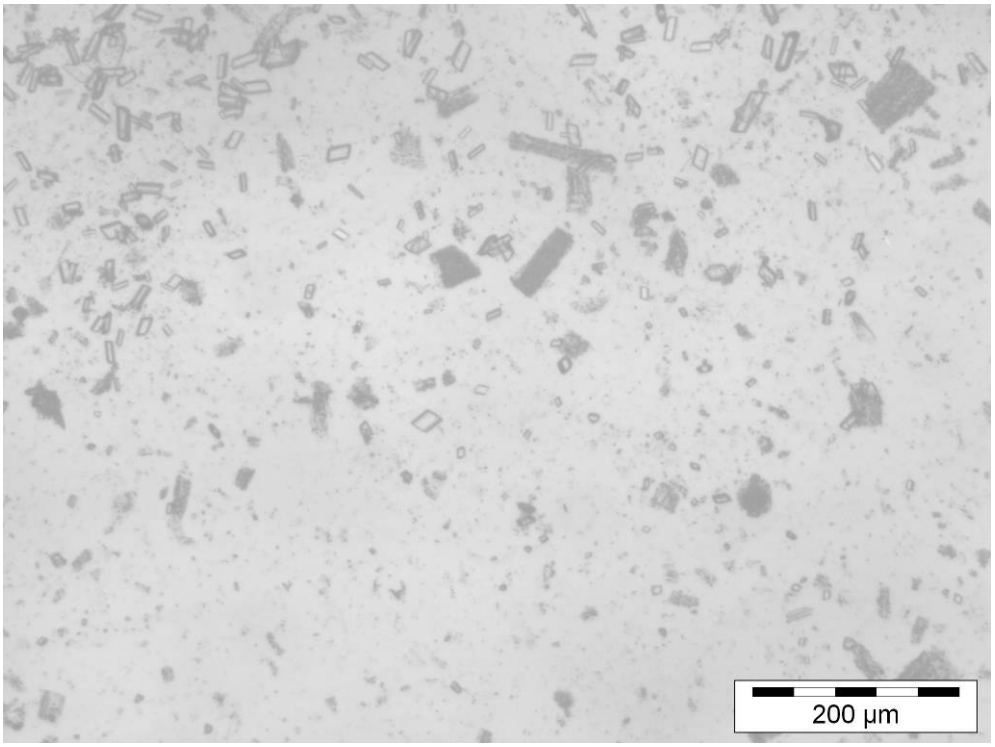


Abbildung 5: Reaktion von Calciumsulfathalbhydrat mit 0,5 M-% Fließmittel und Wasser nach 5 Stunden (Reaktionsende)

Es ist deutlich erkennbar, dass dieser Polycarboxylatether zur Bildung von Kristallplättchen führt. Das Fließmittel hemmt das Wachstum einer Kristallfläche, in Richtung der C-Achse, sehr stark. Ein ähnlicher Effekt ist bei Citronensäure feststellbar.

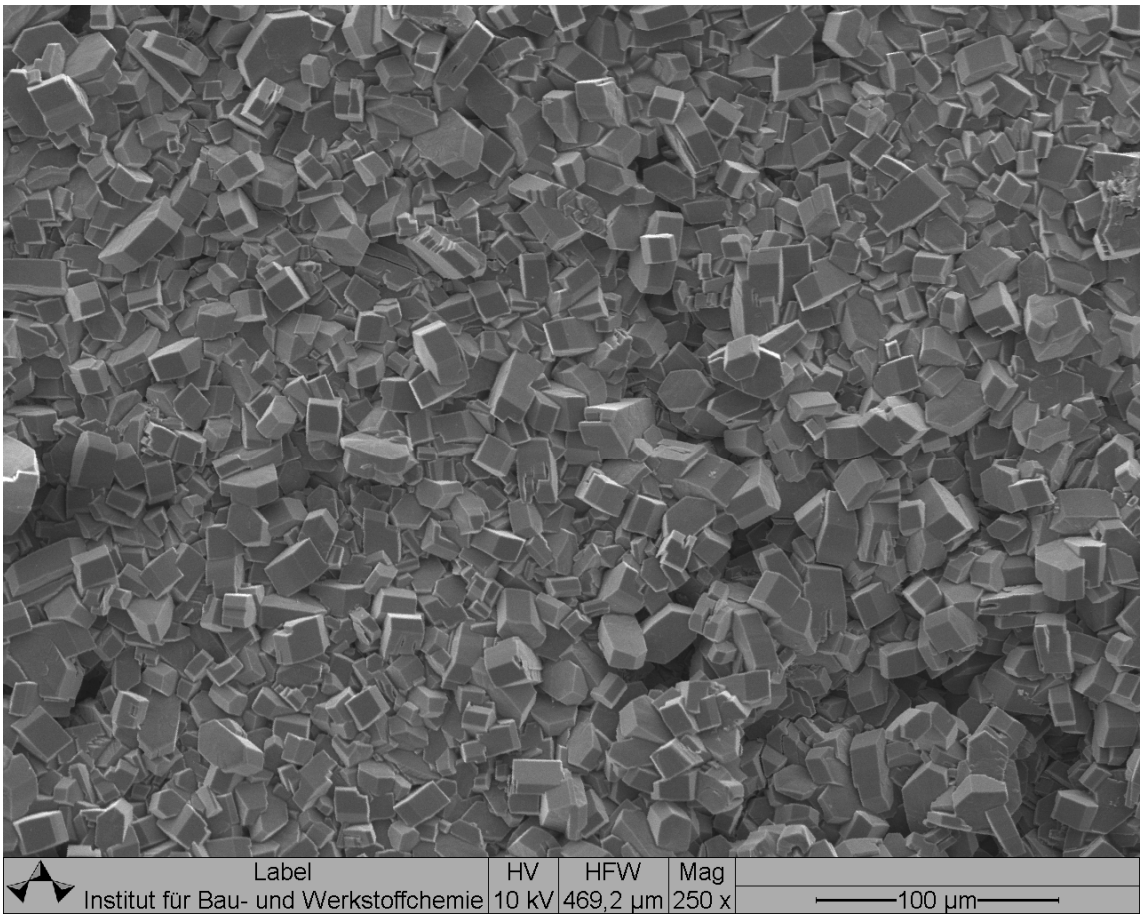


Abbildung 6: Calciumsulfathalbhydrat mit 0,5 M-% Fließmittel nach Reaktionsende

Ein vergleichbarer Effekt wie bei der Zugabe von Kaliumsulfat kann erzeugt werden, indem Schwefelsäure oder Lithiumsulfat zugegeben wird. Beide wirken allerdings weniger stark beschleunigend als Kaliumsulfat. Alle drei Sulfate wirken sich ähnlich auf die Morphologie der Kristalle aus, sie werden länger und dünner, die Verzweigungsdichte sinkt ab. Mit Natriumsulfat lässt sich ein ähnlicher Effekt auf die Kristallmorphologie feststellen, allerdings wirkt es leicht verzögernd. Hieraus lässt sich folgern, dass nicht allein die Erhöhung des Sulfatgehaltes für die beschleunigende Wirkung verantwortlich ist. Auch das Gegenion hat einen gewissen Einfluss. Für die Abbildungen 7 und 8 wurden Lithiumsulfat bzw. Natriumsulfat in einer Konzentration von ebenfalls 1 mol-% eingesetzt. Die Menge an zugebenen Sulfat ist also für alle drei Fälle identisch. Könnte der Einfluss auf das Kristallwachstum allein durch den höheren Sulfatgehalt erklärt werden, müssten die Abbildungen 3, 7 und 8 weitgehend identisch sein. Es lassen sich allerdings deutlich Unterschiede feststellen.

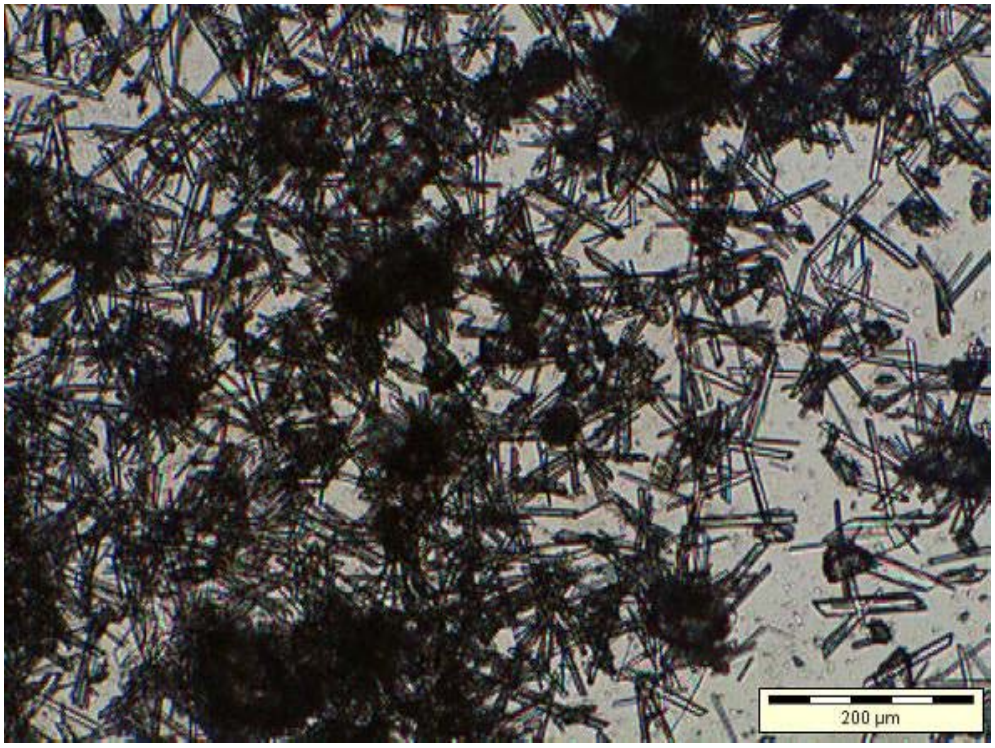


Abbildung 7: Reaktion von Calciumsulfathalbhydrat mit 1 mol-% Lithiumsulfat und Wasser nach 2 Stunden (Reaktionsende)

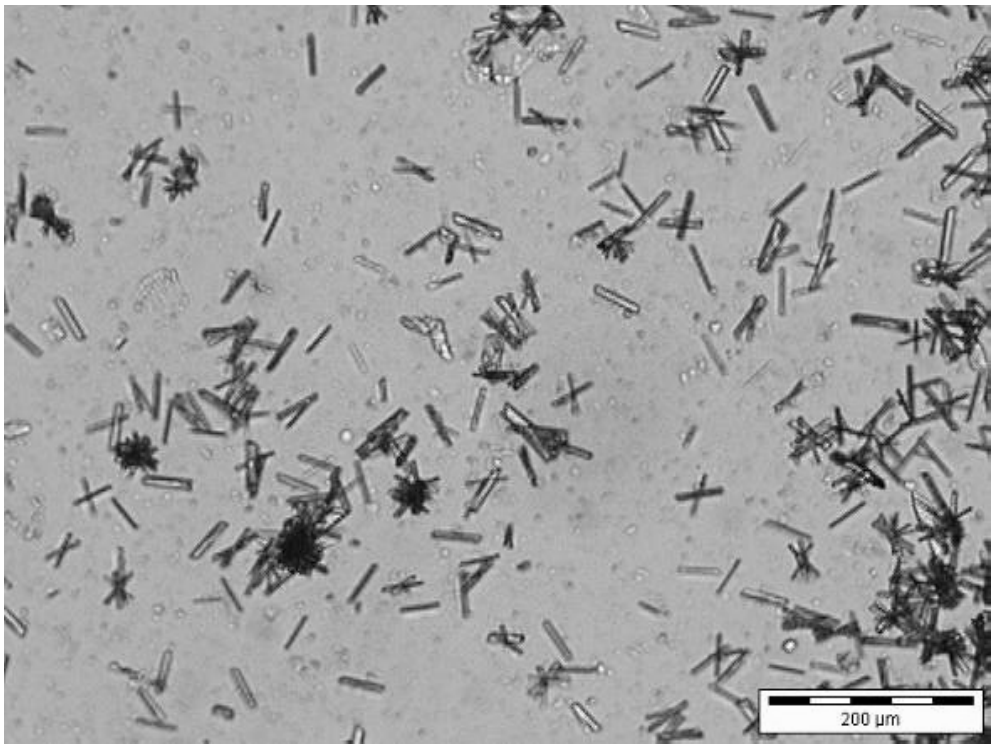


Abbildung 8: Reaktion von Calciumsulfathalbhydrat mit 1 mol-% Natriumsulfat und Wasser nach Reaktionsende

Mit Hilfe der Vicat-Methode wurde die Festigkeitsentwicklung des Halbhydrates mit und ohne Zusatzmittel untersucht. Das Halbhydrat ohne Zusatzmittel zeigte einen Versteifungsbeginn bei 17 Minuten und ein Versteifungsende bei 23 Minuten. Durch die Zugabe von Citronensäure wurden beide Werte zu späteren Zeiten verschoben. Der Versteifungsbeginn lag bei 26 Minuten das Versteifungsende bei 33 Minuten. Kaliumsulfat verschiebt Versteifungsbeginn und -ende zu kürzeren Zeiten. Hier konnten 8 Minuten für den Versteifungsbeginn und 12 Minuten für das Versteifungsende gemessen werden. Mit dem Fließmittel konnte ein Versteifungsbeginn bzw. -ende selbst nach 60 Minuten nicht gemessen werden. Die Biegezug- und Druckfestigkeiten waren mit Fließmittel ca. 30 % niedriger als bei den übrigen Proben. Durch die Kristallmorphologie und die „Gleitwirkung“ des Fließmittels wurde die Frühfestigkeit deutlich gesenkt. Die kurzen Kristallplättchen können durch die Vicatnadel leicht verschoben werden und somit ist ein Erstarrungsbeginn erst bei sehr großen Kristallen also zu sehr späten Reaktionszeiten messbar. Es lässt sich ein erheblicher Einfluss der Kristallmorphologie auf die Versteifungszeiten feststellen.

Eine weitere Möglichkeit die Hydratation zu beeinflussen ist eine Erhöhung der Reaktionstemperatur. Mit steigender Reaktionstemperatur kommt es zu einem schnelleren Kristallwachstum. Die Nadeln wachsen, ähnlich wie beim Einsatz von Kaliumsulfat, deutlich schneller. Dieser Sachverhalt wird in den Abbildungen 9 und 10 verdeutlicht.

Abbildung 9: Reaktion von Calciumsulfathalbhydrat mit Wasser bei 60°C nach ca. 180 Minuten

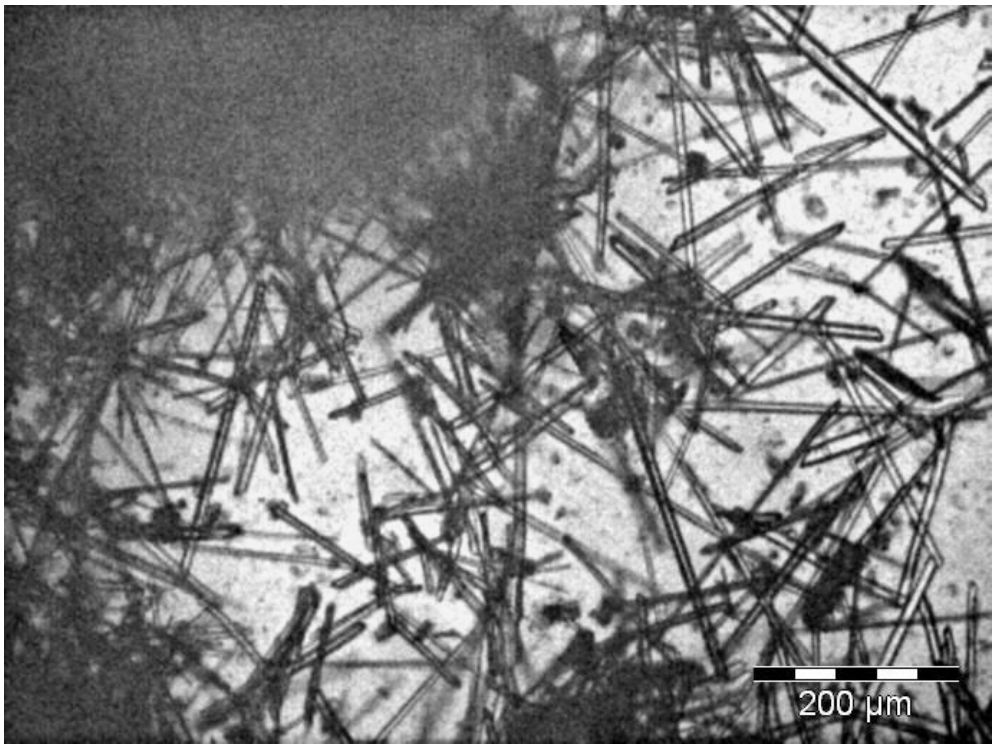


Abbildung 10: Reaktion von Calciumsulfathalbhydrat mit Wasser bei 70°C nach ca. 180 Minuten

Aus diesen Abbildungen geht deutlich hervor, dass die Reaktionstemperatur für eine Beschleunigung der Reaktion und für ein größeres Aspektverhältnis der entstehenden Dihydratkristalle sorgt. Dies ist vergleichbar mit der Zugabe von Kaliumsulfat.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Der Hydratationsprozess von Calciumsulfaten lässt sich auf verschiedenen Wegen beeinflussen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu einer Beschleunigung der Reaktion, die Kristalle wachsen schneller und weisen ein größeres Aspektverhältnis auf. Wird ein Calciumsulfatbasiertes Bindemittel im Sommer verarbeitet wird es schneller reagieren als im Winter und durch die Veränderung der Kristallmorphologie werden auch verschiedene technische Eigenschaften, wie z.B. die Abbindeexpansion und die Porosität beeinflusst. Eine Beschleunigung der Reaktion kann auch mit der Zugabe von Kalium- und Lithiumsulfat erreicht werden. Citronensäure wirkt verzögernd auf die Reaktion und verändert die Morphologie des entstehenden Gipses. Die Säure führt zu kürzeren, dickeren Kristallen. Polycarboxylatether können die Festigkeitsentwicklung erheblich stören und verzögernd wirken. Die Reaktionswärme und somit der Reaktionsumsatz hängt nicht direkt mit der Festigkeitsentwicklung zusammen. Die Festigkeitsentwicklung hängt zu einem nicht unerheblichen Teil von der Produktmorphologie ab.

Literatur:

[1] Thomas Koslowski; Zitronensäure ein Verzögerer für Gips; Dissertation; Aachen; 1983

[2] Christian Pritzel; Reinhard Trettin, The Phasetransformation of Calciumsulfatesubhydrates reacting with water; Monographie zum 12th International Congress on the Chemistry of Cement; Montreal; 2007

[3] G. Glock, M. Müller; Innovative Fußbodensysteme auf Basis Calciumsulfat-Alpha-Halbhydrat; Con. Chem. Konferenz; Karlsruhe 1993

[4] Pritzel, C., Trettin, R.; Untersuchungen zum Abbindeverhalten von Calciumsulfaten; Weimarer Gipstagung 2011

[5] Pritzel, C., Sakalli, Y., Trettin, R.; In-situ optical microscopy and ultra-sonic measurements for quality assurance in gypsum plants; 10th Global Gypsum Conference 2010 Paris; Paper 15 Seite 15.1 bis 15.6

Verfasser:

Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

trettin@chemie.uni-siegen.de

A.C.J. de Korte and H.J.H. Brouwers

Ultrasonic sound speed of hydrating calcium sulphate hemihydrate; part 1, the calculation of sound speed of slurries and hardened porous material

Abstract
This article focuses on the computation of the sound velocity through slurries and hardened products. The purpose is to use the sound velocity to quantify the composition of the fresh slurry as well as the hardening and hardened - porous - material. Therefore the volumetric models for hydration of calcium sulphates given by Brouwers /1/ is integrated with sound velocity equations found in literature. Furthermore the derived model is compared with experimental data. This shows that the model of Robeyst et al. /2/ gives good results for the computation of sound velocity through slurries, while the model of Ye /3/ give good results for the computation of sound velocity through hardened porous material.

Introduction

Currently the hydration of hemihydrate to gypsum and cement is studied by IR, SEM and Vicat techniques. Because the speed of hydration is more difficult to measure the hydration curve and the different processes which take place. For the measurement of the hydration of cement and concrete in the last decade ultrasonic sound velocity measurements have been applied successfully /2, 4, 5/. This method has the advantage over the more traditional methods, such as the aforementioned Vicat-needle, SEM and IR, that ultrasonic measurements are continuous /6/, and that it provides information about the microstructure development and the related properties like strength development /2/. Especially for hemihydrate hydration, due to the short hydration time, is difficult to stop the hydration for discontinuous measurements. The ultrasonic sound velocity method used here is developed and patented by the University of Stuttgart /7/
This article will focus on the application of the ultrasonic sound velocity measurement for assessing the hydration curve of hemihydrate to gypsum. Therefore it will be combined with information about the volume fractions of binders and hardened material during hydration and the classic hydration-time relations given by Schiller /8/.

Sound velocity of materials

There are two methods to obtain the sound speed of the materials. The first method is the use of values from literature. Table 1 shows the sound speed through some materials. Besides this method, there is a second method to acquire the value of sound speed. This method is based on the elastic modulus and density of the material and reads

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \qquad (1)$$

	Specific density (kg/m^3)	Sound speed (m/s)	Elastic modulus (GPa)	Bulk modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)	Poisson ratio
Water	1000	1497		2.2		
Air		346		0.142		
Steel	7700	5930	170	79.3		
Dihydrate	2310	6800	45.7	42.5-45.7	15.7-17	0.33
Hemihydrate	2619		62.9	52.4	24.2	0.30
Anhydrit	2520		80	54.9	29.3	0.275

Table 1 Relevant physical properties of different materials /9-13/.

with c the sound speed, K the bulk modulus and ρ the specific density. This method is suitable for fluids and gases, but is it not valid for solid materials. For example, for steel K = 170 GPa and ρ = 7700 kg/m^3, yielding a sound velocity of 4699 m/s, while commonly accepted value of its sound speed is 5930 m/s /14/. Kinsler /14/ points out that the computational method will deliver the so-called bar sound speed. This is caused by the fact that solids can support two types of elastic waves (e.g. longitudinal and shear). In an isotropic solid of which the dimensions are much larger than the wavelength of the acoustic wave, the appropriate speed for the longitudinal waves is the bulk speed /14/. The bulk speed is for all materials larger than the bar speed of the same material. The equation for the bulk speed reads

$$c_{long.} = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \tag{2}$$

Where K and G are the bulk and shear modulus of the solid, respectively, and ρ its density. The shear modulus of steel is 79.3 GPa. This yields to sound speed of 5980 m/s, which is close to the commonly accepted value of 5930 m/s. Besides the speed in longitudinal direction, there is also a speed in the shear direction. The equation for this direction reads

$$c_{shear} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \tag{3}$$

Table 1 shows the elastic, bulk and shear modulus of several materials, as well as that of water and air. When applying Eq. (1) and (2), the results for (non-porous) gypsum are 4289-4448 m/s, and 5019-5210 m/s, respectively. The results of both equations are lower than the experimental value of 6800 m/s provided by Losso and Viveiros /9/. The shear velocity according to Eq. (3) is 2607-2712 m/s.
So the Eqs. (1)-(3) are applicable for fluids, but are not suitable for solids, since they tend to underestimate the sound velocity through solids. This is even more true for porous solids, which also contain voids. In the next section the composition of a hemihydrates-water-gypsum is addressed, used here for the development of a new model relating sound velocity and compositional properties.

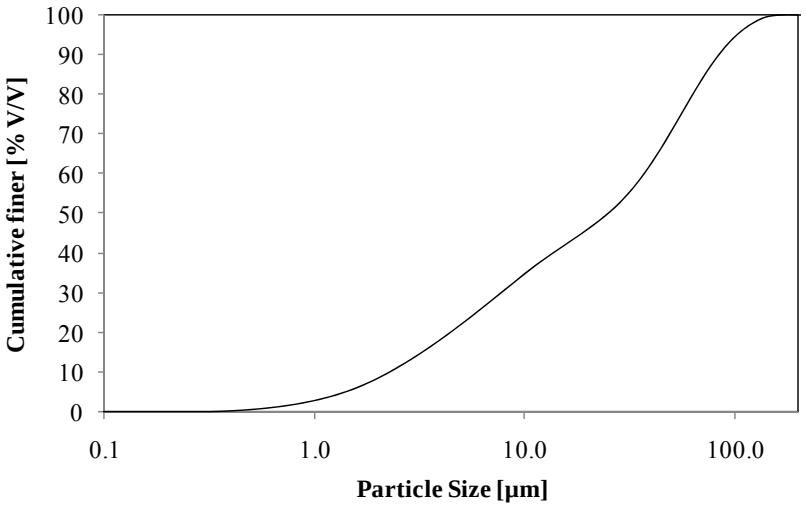


Figure 1

Particle size distribution of β-hemihydrate

Experiments

Materials

Within this research β-hemihydrate is used as the binder. The hemihydrate used during the experiments was produced from flue gas desulpharization gypsum, which is commonly used for the production of gypsum plasterboards. The particle size distribution (PSD) is shown in Figure 1. The used β-hemihydrate consists of 97% pure hemihydrate and 3 % other compounds /15/. The hemihydrate has a Blaine value of 3025 cm^2/g and a density of 2619 kg/m^3. The Blaine value describes the fineness of the binder particle (hemihydrate). Hunger and Brouwers /16/ point out that the Blaine test methods are not applicable for powders with higher fineness (i.e. particles < 10 µm). The hemihydrates used, has 35% of the particles smaller than 10 µm, therefore the Blaine value is less suitable. Another method to determine the fineness of powder is the use of specific surface area (SSA). Hunger /17/ showed a method to calculate the specific surface area based on the PSD. Hunger and Brouwers /16/ showed that there is a constant ratio between Blaine value and computed SSA. The Blaine value has to be multiplied by about 1.7 to obtain the SSA. Applied here, the SSA based on the given Blaine value would amount 5130 cm^2/g. The computation of the SSA using the PSD depends on the shape of the particles. For spheres the shape factor equals unity. Using this shape factor, the SSA of the used hemihydrate would be 3771 cm^2/g. However, these powder particles are not spherical, and the amount of specific surface area is higher. To match computed SSA and Blaine value of 5130 cm^2/g, here a shape-factor of 1.36 follows for β-hemihydrate. It is noteworthy that Hunger and Brouwers /16/ found a shape-factor of 1.18 for α-hemihydrate.

Measurements

The measurements were executed at the Materialprüfungsanstalt of the University of Stuttgart (Germany). The sound velocity of 4 water/binder ratios is measured during the experiments. The 4 water/binder-ratios (wbr) are 0.63, 0.80, 1.25 and 1.59. Besides these four mixtures also a mixture with wbr of 1.59 with 0.40 % (m/m) accelerator is tested. Table 3 shows the mix-designs used during the experiments. Figure 2 shows the measured sound velocity during hydration of the 4 mixtures.

The hemihydrate hydration experiments with ultrasonic method were performed using the FreshCon system which was developed at the University of Stuttgart. The measurements are performed in a container. Which consists of two polymethacrylate walls and u-shaped rubber foam element in the center, which are tied together by four screws with spacers. The volume of the mold is approximately 45 cm^3 for the test. The measurements were performed with use of two Panametrics V106, 2.25MHz centre frequency sensors. For the processing of the measuring data during the experiments, in-house developed software (FRESHCON2) is used. More detailed information about the FreshCon system and the measurement procedure can be found in Reinhardt and Grosse /4/.

	Mix design				
	A	**B**	**C**	**D**	**E**
Water/hemihydrate ratio	0.63	0.8	1.25	1.59	1.59
Accelator (m/m on hemihydrates)					0.40%
Before hydration					
Computed void fraction	0.624	0.678	0.767	0.807	0.807
Measured sound velocity (m/s)	75	85	134	223	134
After hydration					
Computed void fraction	0.493	0.566	0.685	0.740	0.740
Measured sound velocity (m/s)	2500	2300	2000	3172	1835

Table 2

Mix designs, computed void fractions based on Brouwers /1/ and the results of the ultrasoon measurements /18/

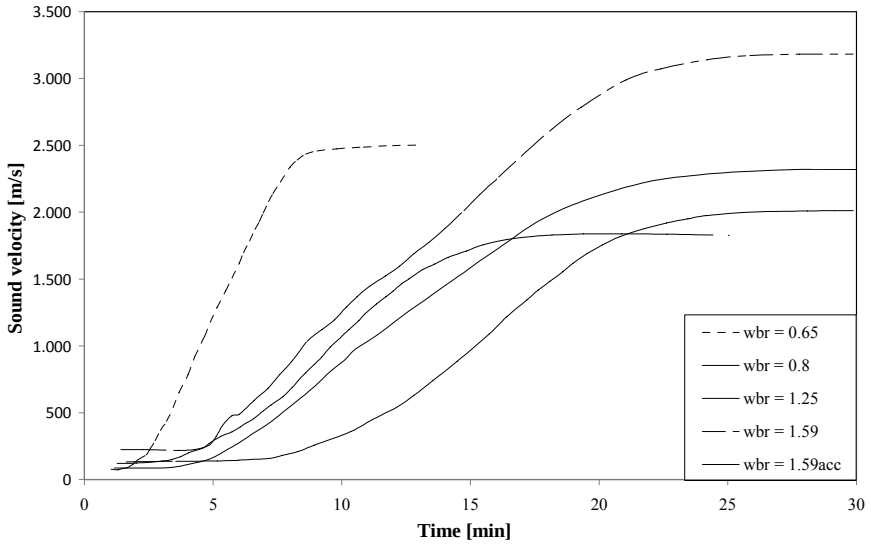


Figure 2

Measured sound velocity by Grosse and Lehmann /18/

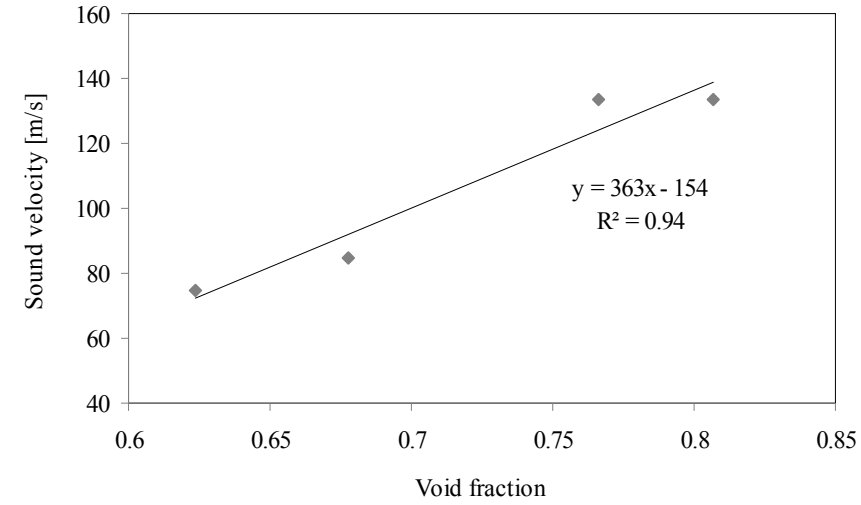


Figure 3

Void fraction versus velocity before hydration based on the experiments of Grosse and Lehmann /18/

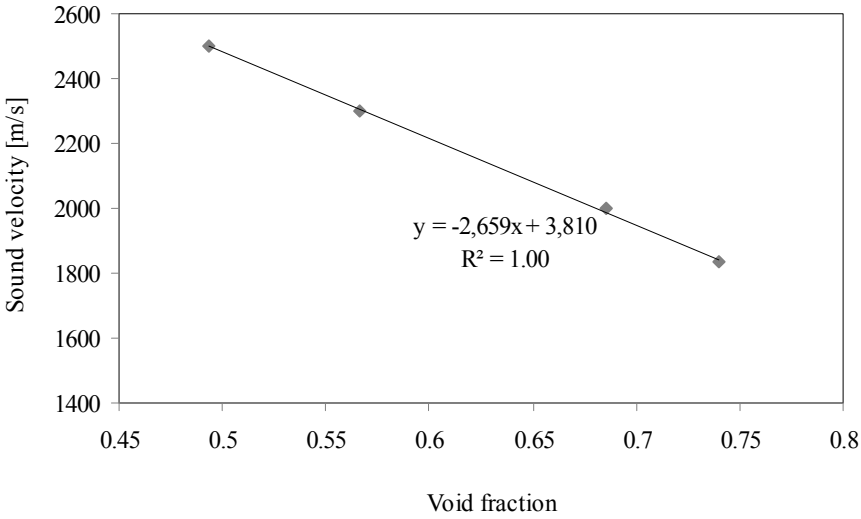


Figure 4

Void fraction versus velocity after hydration based on the experiments of Grosse and Lehmann /18/

The calculated void fractions of the mixtures in this research, based on the model of Brouwers /1/, are given in Table 3. Table 3 also shows the measured ultrasonic velocity by Grosse and Lehmann /18/. Figures 3 and 4 are graphic representations of the sound velocity data versus computed void fraction from Table 3. It can be noticed from the figures that there is a clear relation between void fraction and velocity as well before as after hydration, so $\alpha = 0$ and $\alpha = 1$, respectively. But the trend is exactly opposite before and after hydration. Before hydration the velocity increases with increasing void fraction (i.e. water content), while the velocity is decreasing with increasing void fraction after hydration. In the next section relations will be established between the volumetric composition (at $\alpha = 0$ and $\alpha = 1$) and sound velocity.

Sound velocity of slurries and porous media

Sound velocity of a slurry

This sub-section describes the sound velocity of a slurry, i.e. a suspension, containing entrapped air. Robeyst et al. /2/ presented a model for ultrasonic velocity through fresh cement mixtures, based on the theoretical model of Harker and Temple /19/ for

ultrasonic propagation in colloids. According to these models, the effective wave velocity (c_e) in a suspension is given by;

$$c_e^2 = \left[\left(\varphi_t \frac{1}{K_f} + (1-\varphi_t)\frac{1}{K_s} \right) \left(\frac{\rho_f (\rho_s (\varphi_t + (1-\varphi_t)S) + \rho_f S \varphi_t)}{\rho_s \varphi_t^2 + \rho_f (S + \varphi_t (1-\varphi_t))} \right) \right]^{-1} \quad (4)$$

With the subscript f referring to the fluid anf s to the solid, and φ_t to the fluid volume fraction. The parameter S generally depends on the size and shape of the particles, the void fraction and the continuous phase viscosity /20/, but it can be approximated for spherical particles in a fluid /21/ as

$$S = \frac{1}{2}\left(\frac{1 + 2(1-\varphi_t)}{\varphi_t} \right) \quad (5)$$

When also entrapped air is present in the fluid, the compressibility of the continuous phase can be corrected assuming the air to be uniformly distributed

$$\frac{1}{K_f} = \left(1 - \frac{c_{air}}{\varphi_t} \right) \frac{1}{K_{water}} + \frac{c_{air}}{\varphi_t} \frac{1}{K_{air}} \quad (6)$$

With c_{air} as the air volume fraction in the voids of the fluid and K_{air} the bulk modulus of air.

Sound velocity of solid

The sound velocity of a porous material can also calculated directly from the individual sound velocities of the individual phases. Roth et al. /22/ used a simple equation to predict the effective sound speed in a porous medium. This equation reads

$$c_e = c_s (1 - \varphi_t) \quad (7)$$

With c_s the sound speed in the non-porous material and φ_t the void fraction. Dalui et al. /23/ have added an exponent

$$c_e = c_s (1 - \varphi_t)^n \quad (8)$$

With exponent n being an empirical constant. For α-hemihydrate, Dalui et al. /23/ proposed n = 0.84 and c_s = 4571 m/s.

	Wbr	Void fraction	Measured velocity (m/s)	Computed velocity (Eq. (4))	Derived air content C_{air}	V_{air}/V_{HH}
A	0.63	0.624	75	1520	1.69 %	2.85 %
B	0.8	0.678	85	1511	1.41 %	3.00 %
C	1.25	0.767	134	1503	0.63 %	2.09 %
D	1.59	0.807	223	1500	0.23 %	0.98 %
E	1.59^{acc}	0.807	134	1500	0.66 %	2.78 %

Table 3 Mix design, computed void fractions according to /1/ and the results of the ultrasone measurements /18/

A drawback of these empirical equations is that in the limit of the void fraction approaching unity, a sound velocity of zero is obtained, which is obviously not correct. Therefore, here an additional term is added to Eq. (7) and (8) which takes in account the sound velocity of the fluid:

$$c_e = c_s(1-\varphi_t) + c_f\varphi_t \tag{9}$$

and

$$c_e = c_s(1-\varphi_t)^n + c_f\varphi_t^n \tag{10}$$

With c_f being the sound speed of the fluid. Eqs. (7)-(10) are based on a parallel arrangement. Another possibility is to use a series arrangement /3/, and the equation for this arrangement reads

$$c_e = \frac{c_s c_f}{(1-\varphi_t)c_f + \varphi_t c_s} \tag{11}$$

With c_e as the effective velocity, c_s the velocity of the solid phase, c_f the velocity of the fluid and φ_t the void fraction.

Applying the volumetric models to sound velocity measurements

Sound velocity of a slurry

Table 3 shows the results of Eq. (4) with K_s = 52.4 GPa, K_f = 2.2 GPa (Table 1). The calculated sound velocities with Eq. (4) are much higher than the measured sound velocity during the experiments. The main reason for this is the overestimation of the fluid bulk modulus as described by Robeyst et al. /2/. Therefore the bulk modulus of the fluid is corrected with Eq. (6), with the bulk modulus of air 142 kPa and the bulk modulus of water 2.2 GPa (Table 1). Based on this equation, the air content (C_{air}) of the pore fluid can be derived, which is included in Table 3.

Further computations reveal that the volume fraction air divided by the volume fraction of the binder in the slurry lies in a very small range (Table 3). This could indicate that air entered the slurry on the surface of the hemihydrate particles and a typical value is thus 2.7% (V/V) or 10 ml air per kg hemihydrate. Given the Blaine value of 3025 cm^2/g, this would mean $3.28 \cdot 10^{-6}$ ml air per cm^2 hemihydrate surface (= $3.28 \cdot 10^{-2}$ ml/m^2), corresponding to an air layer thickness of 32.8 nm.

	c_s (m/s)	A	B	C	D	E
Water/binder ratio		0.63	0.8	1.25	1.59	1.59
Accelator						0.40%
Void fraction		0.493	0.566	0.685	0.74	0.74
Measured		2500	2300	2000	3172	1835
Direct method						
Eq. (7)	6800	3448	2951	2142	1768	1768
Eq. (8)	6800	3843	3373	2577	2193	2193
Eq. (9)	4571	2584	2267	1732	1474	1474
Eq. (9)	6800	4186	3799	3167	2876	2876
Eq. (10)	6800	4670	4301	3666	3356	3356
Eq. (10)	4571	3410	3195	2822	2637	2637
Eq. (11)	6800	2476	2263	1985	1878	1878
Eq. (11)	5440	2367	2184	1939	1845	1845
Eq. (11)	4571	2271	2114	1899	1814	1814

Table 4

Results of the direct method (Eqs (7)-(11)) with sound velocity(m/s), specific density (kg/m^3), bulk moduli (GPa), shear moduli (GPa) and poison ratio (-) according to Table 1.

Sound velocity of solid

The results of Equation (7)-(10) are shown in Table 4. It can be noticed that the predicted values based on Eq. (7) differ from the measured values. Eq. (30) results in a too high velocity for all measurements when using the sound speed of 6800 m/s for gypsum (Table 1). When using 4571 m/s as sound velocity of gypsum as given by Dalui et al. /23/, the measurements for the first two experiments show good agreement. But the values for the mixtures with higher water/binder ratio (e.g. higher void fraction) are too low. Both Eq. (9) and (10) lead to an overestimation compared with the experimental value.

The predicted values based on Eq. (11) are close to the experimental values for all water/binder ratios. For the lowest water/binder ratios the predictions are too low, while for the higher water/binder ratios the prediction tends to overestimate the velocity. The best results for Eq. (7) are found with the solid sound velocity of 6800 m/s.

Conclusions

The model given by Robeyst et al. /2/ for predicting the sound velocity of slurry shows a good fit in the experiments assuming a constant air content of 2.7% (V/V) based on the volume of hemihydrate. In case of the hardened (porous) material, the closest fit between experimental and predicted value is found by the use of the direct method. The best results were obtained with the series arrangement based on the empirical sound velocity values; Eq. (11) with c_s = 6800 m/s and c_f = 1497. Also the equation of Dalui et al. /23/ (Eq. (8)) shows a good agreement for the two lowest void fractions, using with c_s = 4571 m/s and n = 0.84.

References

/1/ H. J. H. Brouwers, *A hydration model for Portland cement using the work of Powers and Brownyard*, In press. Skokie, Illinois, U.S.: Portland Cement Association, 2009.

/2/ N. Robeyst, E. Gruyaert, C. U. Grosse, and N. D. De Belie, "Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 10, pp. 1169-1176, 2008.

/3/ G. Ye, "Experimental study and numerical simulation of the development of the microstructure and permeability of cementious materials," PhD-Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands, 2003.

/4/ H. W. Reinhardt and C. U. Grosse, "Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 18, no. 3, pp. 145-154, 2004.

/5/ N. D. De Belie, C. U. Grosse, J. Kurz, and H. W. Reinhardt, "Ultrasound monitoring of the influence of different accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behaviour," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 11, pp. 2087-2094, 2005.

/6/ R. Ylmén, U. Jäglid, B. Steenari, and I. Panas, "Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, no. 5, pp. 433-439, 2009.

/7/ H. W. Reinhardt, C. U. Grosse, A. Herb, B. Weiler, and G. Schmidt, "Verfahren zur Untersuchung eines erstarrenden und/oder erhärtenden Werkstoffs mittels Ultraschall," Patent pending under No 198 56 259.4 at the German Patent Institution, Munich, Germany, 1999.

/8/ K. Schiller, "The course of hydration: Its practical importance and theoretical interpretation," *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, vol. 24, no. 7, pp. 379-385, 1974.

/9/ M. Losso and E. Viveiros, "Sound insulation of gypsum board in practice," presented at the The 2005 Congress and Exposition on Noise Control Engineering, Rio de Janeiro, Brazil, 2005.

/10/ C. Haecker et al., "Modeling the linear elastic properties of Portland cement paste," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 10, pp. 1948-1960, 2005.

/11/ P. F. Schofield, I. C. Stretton, K. S. Knight, and S. Hull, "Powder neutron diffraction studies of the thermal expansion, compressibility and dehydration of deuterated gypsum," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 234, pp. 942-944, 1997.

/12/ S. Meille and E. J. Garboczi, "Linear elastic properties of 2D and 3D models of porous materials made from elongated objects," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 9, no. 5, pp. 371-390, 2001.

/13/ *CRC handbook of chemistry and physics.*, 89th ed. Boca Raton Fla. ;London: CRC; Taylor & Francis, 2008.

/14/ L. Kinsler, *Fundamentals of acoustics*, 4th ed. New York: Wiley, 2000.

/15/ Q. L. Yu and H. J. H. Brouwers, "Microstructure and mechanical properties of β-hemihydrate produced gypsum: an insight from its hydration process," *Construction and Building Materials*, 2011.

/16/ M. Hunger and H. J. H. Brouwers, "Flow analysis of water-powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor," *Cement and Concrete*

Composites, vol. 31, no. 1, pp. 39-59, 2009.
/17/ M. Hunger, "An integral design concept for ecological Self-Compacting Concrete," PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands, 2010.
/18/ C. U. Grosse and F. Lehmann, *Ultrasound measurements of the hydration rate of hemihydrates*. Stuttgart, Germany: Materialprufungsanstalt, Universitat Stuttgart, 2008.
/19/ A. H. Harker and J. A. G. Temple, "Velocity and attenuation of ultrasound in suspensions of particles in fluids," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 21, no. 11, pp. 1576-1588, 1988.
/20/ J. C. Austin, A. K. Holmes, J. S. Tebbutt, and R. E. Challis, "Ultrasonic wave propagation in colloid suspensions and emulsions: recent experimental results," *Ultrasonics*, vol. 34, no. 2, pp. 369-374, 1996.
/21/ T. E. Gómez Álvarez-Arenas, L. Elvira Segura, and E. Riera Franco de Sarabia, "Characterization of suspensions of particles in water by an ultrasonic resonant cell," *Ultrasonics*, vol. 39, no. 10, pp. 715-727, 2002.
/22/ D. Roth, D. Stang, S. Swickard, and M. DeGuire, *Review and Statistical analysis of the Ultrasonic velocity method for estimating the porosity fraction in Polycrystalline materials*. Cleveland, Ohio: NASA, 1990.
/23/ S. K. Dalui, M. Roychowdhury, and K. K. Phani, "Ultrasonic evaluation of gypsum plaster," *Journal of Materials Science*, vol. 31, no. 5, pp. 1261-1263, 1996.

Authors:

Ir. A.C.J. de Korte
Department of Civil Engineering
Faculty of Engineering Technology
University of Twente
P.O. Box 217, 7500 AE Enschede
The Netherlands

Prof. Dr.Ir. H.J.H. Brouwers
Faculty of Architecture, Building and Planning
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

A.C.J. de Korte and H.J.H. Brouwers

Ultrasonic sound speed of hydrating calcium sulphate hemihydrate; part 2, the correlation of sound velocity to hydration degree

Abstract
In this article the sound velocity through a mix is correlated to the hydration degree of the mix. Models are presented predicting the sound velocity through fresh slurries and hardened products. These two states correspond to the starting and finishing point of the hydration process. The present research shows that a linear relation between the amount of hydration-product (gypsum) formed (Smith et al., 2002) and sound velocity can be used to describe this process. To this end, the amount of hydration-product formed is determined by the using the equations of Schiller (1974) for the hydration process and of Brouwers (2010) for the volume fractions of binder, water and hydration products during the hydration process. The presented model shows that the induction time and gypsum growth rate are linear related to the water/gypsum-ratio.

Introduction

In part 1, the ultrasonic speed measurements were compared with theoretical predictions for both the fresh slurry and the fully hydrated material. Based on these results we are now able to predict two points during the hydration process, namely the starting and completion of the hydration. Currently, the process in between these two stages has not been described yet. This article addresses the hardening stage as well as a model to relate the hydration degree to time.

Relation between hydration degree and sound velocity

Smith et al. /1/ describe the relation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in aluminous cement. They provide a correlation between hydration degree and ultrasonic measurements. This correlation reads

$$\alpha = \frac{c_e - c_{sl}}{c_{hp} - c_{sl}} + \alpha_0 \qquad (1)$$

With c_e is the measured sound velocity through mix, c_{sl} is the sound velocity at moment the velocity starts increasing (so, of the slurry), c_{hp} is the sound velocity when the velocity stops increasing (so, of the hardened product) and α_0 is the hydration degree at moment of c_{sl} (which is here zero).
The sound velocity of slurry and hardened product were presented in Part 1. The sound velocity of the slurry appeared to be best represented by Robeyst et al. /2/, which reads;

$$\frac{1}{c_{sl}^2} = \left(\left(1 - \frac{c_{air}}{\varphi_t} \right) \frac{\varphi_t}{K_w} + \frac{c_{air}}{\varphi_t} \frac{\varphi_t}{K_{air}} + \frac{(1-\varphi_t)}{K_{HH}} \right) \cdot \left(\frac{\rho_f \left(\rho_{HH} \left(\varphi_t + \frac{(1-\varphi_t)}{2} \left(\frac{1+2(1-\varphi_t)}{\varphi_t} \right) \right) + \frac{1}{2} \rho_f \left(1+2(1-\varphi_t)\right) \right)}{\rho_{HH} \varphi_t^2 + \rho_f \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1+2(1-\varphi_t)}{\varphi_t} \right) + \varphi_t (1-\varphi_t) \right)} \right) \quad (2)$$

The sound velocity of the hardened product was best described by Ye /3/, reading

$$c_{hp} = \frac{c_{DH} c_f}{(1-\varphi_t) c_f + \varphi_t c_{DH}} \quad (3)$$

Finally, Eq. (1) can be rewritten to

$$c_e = \alpha (c_{hp} - c_{sl}) + c_{sl} \quad (4)$$

when it is invoked that $\alpha = 0$ corresponds to $c_e = c_{sl}$ and $\alpha = 1$ corresponds to $c_e = c_{hp}$.

Analytical hydration models

In this section, analytical hydration models are described which relate the hydration degree and time. In literature several different hydration models are introduced. Most models are based on the work of either Schiller /4-7/ or Ridge and Surkevicius /8-10/. The equation of Schiller /4/ has the advantage that it indirectly includes the water/binder ratio in the parameters. The equation of Schiller /4/ reads

$$t = K_1 \sqrt[3]{\alpha} + K_2 \left(1 - \sqrt[3]{1-\alpha}\right) + K_0 \quad (5)$$

In which K_0 equals the induction time (t_0). Schiller /4/ emphasizes that K_1 and K_2 have clearly defined physical meanings and are not just fitting parameters.

Schiller /4/ shows a number of simulations for the hydration of hemihydrate. In his simulations K_1 is between 21 - 48.3 minutes and K_2 from 11 to 21.6 minutes. Beretka and van der Touw /11/ used value for K_1 between 37.8 and 43.5 minutes and 15.1 - 30.3 minutes for K_2 for a mixture with wbr of 0.70. Fujii and Kondo /12/ used K_1 = 44 min and K_2 = 276 min for a wbr of 0.40. Although none of these authors specify the type of hemihydrate was used, from the hydration time one can conclude that α-hemihydrate was involved. Singh and Middendorf /13/ point out that the induction period for α-hemihydrate hydration is shorter than that for β-hemihydrate. But they also point out that β-hemihydrate hydrates faster because of its higher surface area which provides more nucleation sites for the crystallization of gypsum.

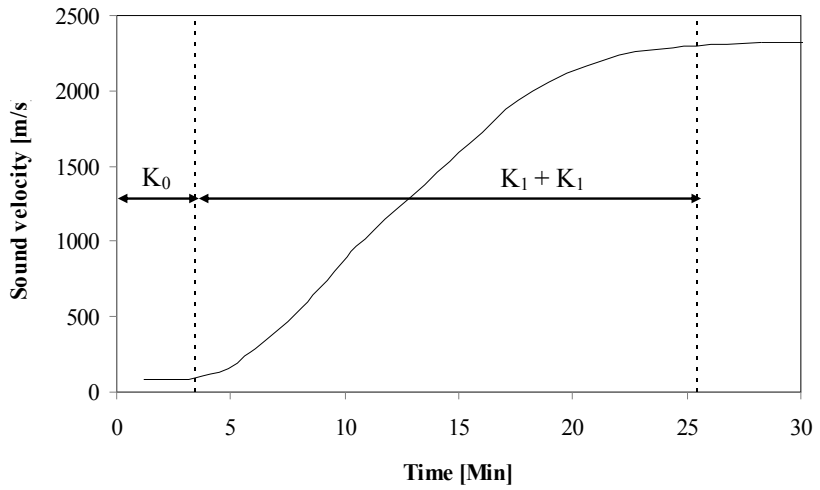


Figure 1

Determination of K_0 and $K_1 + K_2$ for experimental results with wbr = 0.80.

Analysis of measurements using the hydration model

In this subsection, the results of simulation based on the models are compared to the ultrasonic measurements. Therefore the model of Schiller is fitted to the experiments and the fitted parameters are analyzed.

The sound velocity graphs contain a serie of characteristic important points. For instance, $t_{\alpha = 0}$ is the point in time at which the sound velocity starts to increase. The time until this point is called the induction time. And $t_{\alpha = 1}$ is the moment in time at which hydration is completed. These points can be directly related to the parameters of the Schiller model. K_0 is equal to $t_{\alpha = 0}$ and $K_0 + K_1 + K_2$ equals to $t_{\alpha = 1}$, see Eq. (5). Figure 1 shows both points in time for wbr = 0.80.

The exact determination of the value of $t_{\alpha = 1}$ is challenging, since it requires that the moment of full hydration is clearly visible in the sound velocity graphs. Since this is not really the case, another method is applied here. In this method the time ($t_{\alpha = 0.5}$) needed to perform half of the hydration ($\alpha = 0.5$) is determined. Based on Eq. (1), the sound velocity describing half hydration equals the average of the sound velocity of slurry and of hardened product. Table 1 and Figure 2 show the determined values for $t_{\alpha = 0.5}$, based on the sound velocity curves.

Mix	wbr	φ_w	φ_{HH}	$t_{\alpha = 0.5}$	K_0	K_1	K_2	$t_{\alpha = 1}$
A	0.65	0.62	0.38	5.16	0.7	4.2	5.5	10.4
B	0.8	0.68	0.32	12.14	1.3	11.3	9.1	21.7
C	1.25	0.77	0.23	15.60	2.9	14.1	7.2	24.2
D	1.59	0.81	0.19	12.86	0.2	12.5	13.3	26.0
E	1.59^{acc}	0.81	0.19	9.52	2.2	6.1	12.0	20.3

Table 1

Determined value for $t_{\alpha = 0.5}$ and derived values for K_1 and K_2 by fitting

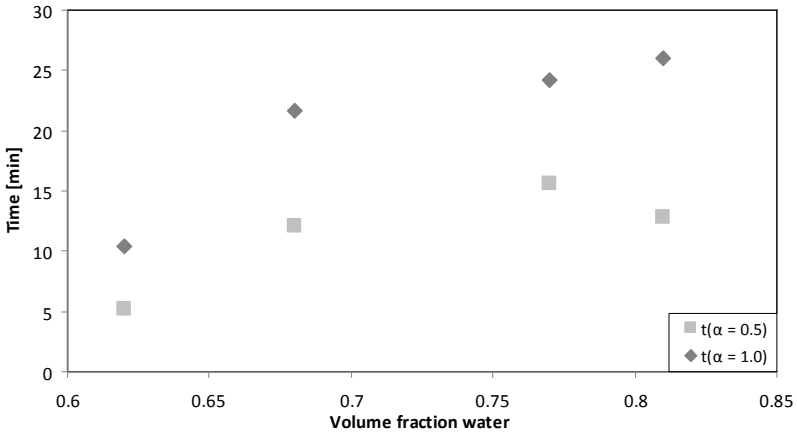


Figure 2

Determined values of $t_{\alpha=0.5}$ and $t_{\alpha=1}$ ($K_0 + K_1 + K_2$) versus initial volume fraction water

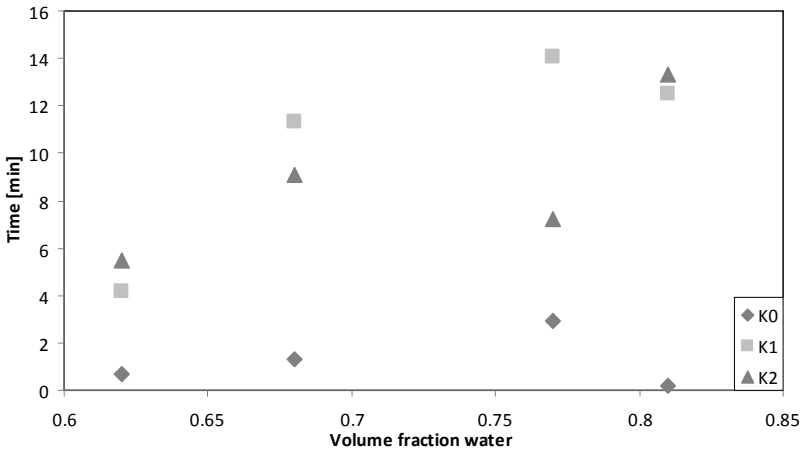


Figure 3

Derived values of K_0 ($t_{\alpha=0}$), K_1 and K_2 by fitting of the experimental and simulated sound velocity curves without accelerator

In order to determine the individual values of K_0, K_1 and K_2, the model is fitted to the experimental sound velocity curves taking into account the already determined values for $t_{\alpha=0.5}$. The fitting is performed by using the modified Schiller model (Eq. (36)) with $t_{\alpha=0.5}$. This modified model reads

$$t_{\alpha=0.5} = K_1\sqrt[3]{0.5} + K_2(1-\sqrt[3]{1-0.5}) + K_0 = (K_1 - K_2)\sqrt[3]{0.5} + K_2 + K_0 \qquad (6)$$

Table 1 and Figure 3 show the results of the fitting. From Figure 2, one can notice that the total time of hydration ($t_{\alpha=1.0}$) increased with an increasing water volume fraction in the mix. Both K_1 and K_2 seem linearly related to the volume fraction water, but these fits are not really conclusive. When neglecting the results of wbr = 1.59, there is a more clear trend visible. When doing this, K_0 and K_1 are related to the volume fraction water, while K_2 seems to be unrelated to this property. The neglect of wbr = 1.59 makes sense because the sound speed of the mixture is not in line with the rest of the measurements, as well as the position of the sound velocity curve.
The current research reveals the presence and magnitude of induction times (K_0 or $t_{\alpha=0}$), while Schiller /4/ neglects the induction time when applying his model. When comparing the derived value of K_1 and K_2 with the values given by Schiller /4/ and Beretka and van der Touw /11/, one can notice that here the values for K_1 and K_2 are

lower. The lower values compared to literature /4, 11, 12/ can be explained by fact that these values were most probably determined for α-hemihydrate. While β-hemihydrate hydrates faster because of its larger surface area, which provides more nucleation sites for the crystallization of gypsum /13/. The nucleation of gypsum is, according to the model of Schiller, governed by K_1.
Literature does not provide additional information describing the effect of water/binder-ratio on K_1 and K_2, neither for α- nor β-hemihydrate. A research by Smith et al. /1/ on the hydration of calcium aluminate cement using the Schiller model showed a relation between K_1 and water binder ratio, while the value of K_2 was constant within a narrow water/binder ratio range. The current research shows partly the same positive relation between K_1 and water/binder-ratio, especially when neglecting the measurement with water/binder ratio of 1.59. Furthermore, also here a quite constant value of K_2 is observed.

Conclusions
It is shown in the previous section that the relation between hydration degree and sound velocity as given by Smith et al. /1/ is applicable for the hydration of hemihydrate. Within this model the equations of Robeyst et al. /2/ and Ye /3/ can be used to describe the sound velocity at the start and end, respectively, of the hydration process.
Furthermore the hydration model of Schiller is applied on the ultrasonic sound velocity measurements. A fitting of the Schiller /4/ model to the experimental results has been performed using the $t_{\alpha=0.5}$-method. The analysis of the results showed that K_0 and K_1 are linearly dependent on the water/binder-ratio, while K_2 is unrelated to the water/binder ratio. K_0, K_1 and K_2 describe the induction time, the gypsum growth and the hemihydrates dissolution, respectively. Furthermore it is noticed that the induction time ($t_{\alpha=0}$ or K_0) is linearly related to the volume fraction water, and therefore directly related to the water/binder ratio
The model of Robeyst et al. /2/ for the sound velocity of a slurry showed a good agreement with the experimental values, when taking into account an air content up to 1.7%. This model is based on the theoretical model of Harker and Temple /14/ for ultrasonic propagation in colloids. It takes into account the bulk moduli of the continuous (fluid) and discontinuous (solid) phase as well as the size and shape of the solid particles. The bulk modulus of the fluid is corrected for the presence of entrapped air by the use of Eq. (14) /15/. The effect of size and shape of the particles are described by Harker and Temple /14/.
A very good agreement for porous materials was found between the experimental and theoretical values with ‘direct’ methods. These methods use fixed sound velocities for the different phases against of sound velocity of the phases based on the bulk and shear moduli with the ‘indirect’ methods. From these ‘direct’ methods the series arrangement according to Ye /3/ (Eq. (30)) with c_s = 6800 m/s for gypsum gave the best results. Reverse analysis showed that the difference in the prediction of void fraction are in the range of +1.4% and -2.4%. Also a good agreement is found with the equation of Dalui et al. /16/ (Eq. (27)) with n = 0.84 and c_0 = 4571 for the lower void fractions.
The ultrasonic sound velocity through the hydrating material could be related to the hydration curve. It is shown that this is possible using the combination of the hydration model of Schiller /4/ and the relation between hydration degree and sound velocity given by Smith et al. /1/. A fitting of the Schiller model to the experimental sound

velocity curves for the different employed water/binder-ratios has been performed. Analysis of the fitting results showed that the parameters K_0 and K_1 are positively and linearly related to the water/binder ratio. The parameter K_2 is unrelated to the volume fraction water.

References

/1/ A. Smith, T. Chotard, N. Gimet-Breart, and D. Fargeot, "Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: effect of setting time and temperature on the early hydration," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, no. 12, pp. 1947-1958, 2002.

/2/ N. Robeyst, E. Gruyaert, C. U. Grosse, and N. D. De Belie, "Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 10, pp. 1169-1176, 2008.

/3/ G. Ye, "Experimental study and numerical simulation of the development of the microstructure and permeability of cementious materials," PhD-Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands, 2003.

/4/ K. Schiller, "The course of hydration: Its practical importance and theoretical interpretation," *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, vol. 24, no. 7, pp. 379-385, 1974.

/5/ K. Schiller, "Mechanism of re-crystallisation in calcium sulphate hemihydrate plasters," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 135-144, 1962.

/6/ K. Schiller, "The setting of a slurry," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 13, no. 12, pp. 572-575, 1963.

/7/ K. Schiller, "Hydration of Calcium Sulphate Hemihydrate," *Nature*, vol. 205, pp. 1208-1209, 1965.

/8/ M. J. Ridge and H. Surkevicius, "Variations in the kinetics of setting of calcined gypsum. I. Effects of retarders and accelerators," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 11, no. 11, pp. 420-427, 1961.

/9/ M. J. Ridge and H. Surkevicius, "Hydration of calcium sulphate hemihydrate. I. Kinetics of the reaction," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 12, no. 6, pp. 246-252, 1962.

/10/ M. J. Ridge and H. Surkevicius, "The reactivity of calcium sulphate hemihydrate," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 16, no. 3, pp. 78-80, 1966.

/11/ J. Beretka and J. W. van der Touw, "Hydration kinetics of calcium sulphate hemihydrate: a comparison of models," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 44, no. 1, pp. 19-30, 1989.

/12/ K. Fujii and W. Kondo, "Kinetics of hydration of calcium sulphate hemihydrate," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 4, pp. 729-731, 1986.

/13/ N. Singh and B. Middendorf, "Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 53, no. 1, pp. 57-77, 2007.

/14/ A. H. Harker and J. A. G. Temple, "Velocity and attenuation of ultrasound in suspensions of particles in fluids," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 21, no. 11, pp. 1576-1588, 1988.

/15/ M. J. W. Povey, *Ultrasonic techniques for fluids characterization*. San Diego: Academic Press,, 1997.

/16/ S. K. Dalui, M. Roychowdhury, and K. K. Phani, “Ultrasonic evaluation of gypsum plaster,” *Journal of Materials Science*, vol. 31, no. 5, pp. 1261-1263, 1996.

Authors:

Ir. A.C.J. de Korte
Department of Civil Engineering
Faculty of Engineering Technology
University of Twente
P.O. Box 217, 7500 AE Enschede
The Netherlands

Prof. Dr.Ir. H.J.H. Brouwers
Faculty of Archeitecture, Building and Planning
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven,
The Netherlands

B. Möser

Abbindeverhalten von Alpha- und Beta- Halbhydrat – Beobachtet im ESEM-FEG und Cryo-SEM

Einleitung

Die Eigenschaften calciumsulfathaltiger Bindemittel wie Verarbeitbarkeit, Abbinde- und Erstarrungsverhalten, Festigkeit sowie die Dauerhaftigkeit sind direkt mit dem Hydratationsprozess verbunden. Das sich ausbildende mehrskalige heterogene Gefüge ist der Schlüssel zum Verständnis der Beziehungen zwischen den Werkstoffeigenschaften und den Materialbildungsprozessen. Wasser spielt nicht nur im Hydratationsprozess sondern auch hinsichtlich der Dauerhaftigkeit dieser Baustoffe und anderer Werkstoffe eine zentrale Rolle. Weiterhin ist Wasser bzw. Porenlösung eine wesentliche Komponente im Gefüge der Bindemittel und bildet die stoffliche Klammer über alle Betrachtungsebenen, die sich vom zentimetergroßen Gesteinskorn bis in den Mesogelporenbereich in der Größenordnung von wenigen Nanometern erstrecken. Ultrahochauflösende FE-SEM besitzen das Potential, solche Strukturen kontinuierlich von der makroskopischen Auflösung bis herunter zum molekularen Bereich (sieben Größenordnungen auf der Längenskala) zu visualisieren. Dieser weite Vergrößerungsbereich erlaubt die Untersuchung nanoskaliger Strukturen in der komplexen Mikrostruktur von Baustoffen. Die Auflösung hängt jedoch nicht allein vom Strahldurchmesser der Primärelektronen des SEM ab, sondern ist auch eine Funktion der komplexen Wechselwirkungsphänomene zwischen Probe und Elektronenstrahl. Die erreichbare Auflösung hängt somit auch ganz entscheidend von der Art der Probe selbst ab. Um das volle Potential moderner, ultrahochauflösender REM nutzen zu können, ist weiterhin eine adäquate Probenpräparation von entscheidender Bedeutung.
In der vorliegenden Studie wurden zwei Rasterelektronenmikroskope, ein FEI XL-30 ESEM-FEG und ein FEI Nova NanoSEM 230 zur Untersuchung des Abbindverhaltens von Calciumsulfatbindern eingesetzt. Diese Geräte bieten verschiedenste Möglichkeiten der Hochauflösungsabbildung, um wasserhaltige und sich aufladende elektrisch nichtleitende Proben zu charakterisieren. In diesem Zusammenhang kommt der ESEM-Technik in Verbindung mit der hochauflösenden Elektronenmikroskopie eine ganz besondere Bedeutung zu, da hier Wasserdampf in der Probenkammer als bilddarstellendes Gas genutzt werden kann. Somit können wasserhaltige Strukturen und Phasen ohne aufwendige Präparationsprozesse in ihrem natürlichen Zustand untersucht werden /1/. Das ESEM-FEG kann bei hohem Wasserdampfdruck von bis zu 13,3 mbar arbeiten. Mit Hilfe eines Peltier-Kühltisches ist somit die Beobachtung von dynamischen Vorgängen, wie Lösungs-, Kristallisations-, Hydratationsprozesse usw. möglich. Außerdem können mikromechanische Untersuchungen an in-situ beanspruchten Proben kontinuierlich verfolgt werden.
Beim Nova NanoSEM 230 wird die Wirkung des magnetischen Feldes der Immersionslinse des Mikroskops mit der ESEM-Technik verknüpft. Der hierbei verwendete Helix Detektor ist ein in einer Gasatmosphäre arbeitender Sekundärelektronendetektor. Die kombinierte Wirkung der Immersionslinse mit dem Helix Detektor führt zu einmaligen,

ultrahochauflösenden Abbildungseigenschaften in einer Wasserdampfatmosphäre bei geringen Beschleunigungsspannungen (weniger als 5 kV). Durch die geringere Eindringtiefe der Primärelektronen bei niedrigen Beschleunigungsspannungen und der daraus folgenden Signalgenerierung unmittelbar an der Oberfläche können optimale kontrastreiche Abbildungen erhalten werden. Dieses Mikroskop wurde bei den hier durchgeführten Untersuchungen als Cryo-SEM an unter Hochdruck eingefrorenen Proben im Hochvakuum genutzt.
Vergleichende Untersuchungen an Gips mittels SEM unter Hochvakuumbedingungen und in einer Wasserdampfatmosphäre (ESEM) zeigen, dass die Gipskristalle im Oberflächenbereich durch die im konventionellen SEM herrschenden Vakuumbedingungen (ca. 10^{-6} mbar) teilweise entwässert werden /2/.
Allerdings schreitet dieser Prozess, wie der Vergleich von Abb. 1a mit 1b zeigt, sehr langsam voran. Ist ein Oberflächenareal z. B. durch längere Einwirkung des Elektronenstrahls mit einem ca. 10 nm dicken Film belegt, der hier im konkreten Fall aus gekrackten und vernetzten Kohlenwasserstoffen besteht, so erfolgt die Entwässerung über die Oberfläche wesentlich langsamer (Strukturvergleich im markierten Bereich der Abb. 1a und b).

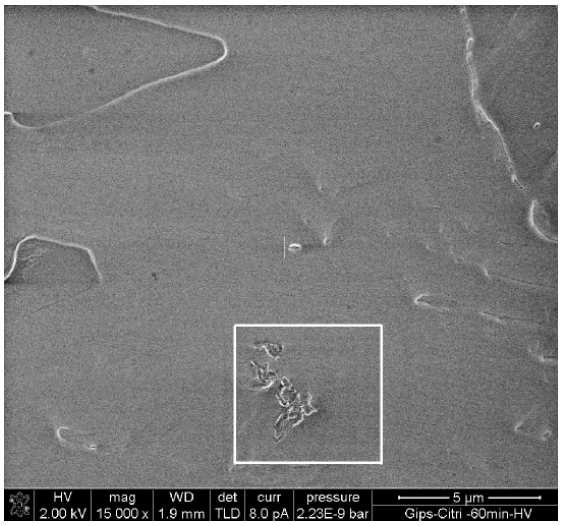


Abb. 1a: Gipskristalle im Hochvakuum des SEM, nach 1 h, beginnende Strukturierung durch Abgabe chemisch gebundenen Wassers

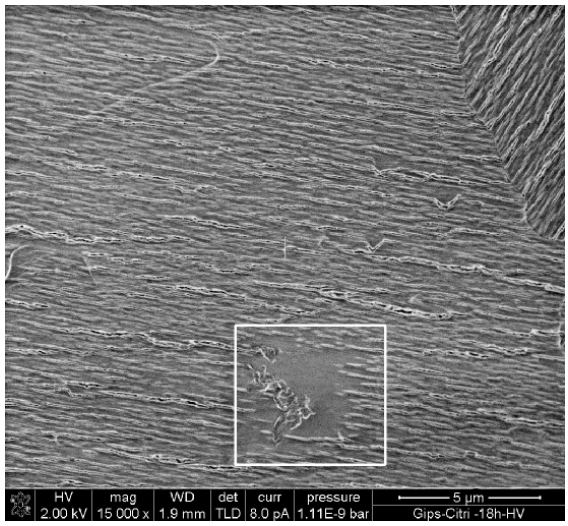


Abb. 1b: gleiche Objektstelle wie in Abb. 1a, nach 18 h, deutlich sichtbare Entwässerungsstruktur – außer im kontaminierten Bereich

Die durch den Entwässerungsprozess im Vakuum hervorgerufen Strukturierungen der Gipskristalloberflächen lässt deutlich die unterschiedlichen Kristallorientierungen erkennen (Abb. 1b). Durch die Vakuumbehandlung entstehen ähnliche Entwässerungsmuster wie bei der Temperaturbeanspruchung im trockenen Milieu.
Als Calciumsulfatbindemittel ist in erster Linie Bassanit bedeutsam. In /3/ wurde der Phasenübergang von Gips zu Bassanit im Temperaturbereich bis 200 °C als Funktion des Wasserdampfpartialdrucks untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Phasenumwandlung von Gips zu Bassanit eindeutig irreversibel ist. Demnach ist für den Rehydratationsprozess zum Dihydrat flüssiges Wasser zwingend erforderlich. Halbhydrat, das in der Natur sehr selten in Form des Minerals Bassanit gefunden wird, tritt je nach Herstellungsbedingungen in Form des Alpha- oder Beta-Halbhydrats auf.

Material und Methoden

Für die ESEM und Cryo-SEM Untersuchungen wurden ein Alpha- sowie ein Beta-Halbhydrat eingesetzt. Beim Alpha Halbhydrat handelt es sich um ein Produkt, dass nach dem Nitto-Verfahren /4/ hergestellt wurde. Das Beta-Halbhydrat wurde durch thermische Entwässerung in einer trockenen Atmosphäre aus REA-Gips hergestellt.
Die mikroskopische Charakterisierung der beiden Ausgangsstoffe erfolgte ohne Aufbringen einer elektrisch leitfähigen Aufdampfschicht bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV, so dass aufgrund der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls die Oberflächenstruktur der Kristalle detailliert abgebildet werden konnte.
In den Abbildungen 2a und b ist der Ausgangsstoff Alpa-Halbhydrat mit seiner typischen Morphologie sichtbar. Das Halbhydrat kristallisiert säulenförmig mit einer Länge bis zu100 µm und (101) als Hauptwachstumsrichtung Das Detailbild 2b zeigt die typische Streifung auf der Kristalloberfläche sowie zahlreiche Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 50 und 500 nm.
In den Abbildungen 3a und b wird das eingesetzte Beta-Halbhydrat gezeigt. Im Bild 3a sind deutlich die nach Gips pseudomorphen Stuckgipskristalle sichtbar. Das im trockenen Brennprozess entweichende Kristallwasser im Inneren der Gipskristalle erzeugt hier eine deutliche Riss- und Kraterbildung. Dadurch entsteht, wie in Abbildung 3b sichtbar, eine stark zerklüftete Kornstruktur. Dadurch weisen die Stuckgipskristalle eine deutliche hygromechanische Instabilität auf. Weiterhin sind sehr kleine Individuen mit einem Durchmesser zwischen 2 und 10 nm vorhanden (Abb. 3b).
Aus der Verschiedenheit der Oberflächenstruktur, der spezifischen Oberfläche, der Korngröße und dem Fehlordnungsgrad der beiden Halbhydrate resultieren Unterschiede in einigen anwendungstechnischen und physikalischen Eigenschaften. Dies sollte auch deutlich in der Reaktionskinetik und der sich im Hydratationsprozess ausbildenden Gefügestruktur sichtbar werden.
Für die Untersuchungen wurden zwei Elektronenmikroskope herangezogen ein FEI XL30 ESEM-FEG und ein FEI Nova NanoSEM 230 der Firma FEI, Hilsboro, Oregon, USA. Das ESEM-FEG wurde für die in-situ Untersuchungen zum Hydratationsverhalten des α- und β- Halbhydrats eingesetzt. Mittels Peltiertisch wurden die Proben in der Probenkammer des ESEM auf 11 °C temperiert. Durch Variation des Wasserdampfdruckes wurden die Pulverproben in einem vorgegebenen Zeitintervall – für β- Halbhydrat z. B. jeweils eine Minute – mit einem Kondenswasserfilm beaufschlagt. Danach wurde der Wasserfilm entfernt und das zur entsprechenden Hydratationszeit gebildete Gefüge bei 95 % relativer Feuchte und bei Vergrößerungen von 300-, 1500-, 3000-, 6000-, sowie bei Bedarf auch 12000-fach abgebildet. Mit diesem Bildmaterial konnten Filme erstellt werden, mit denen sich die Dynamik der Hydratationsprozesse bei verschiedenen Vergrößerungsstufen verfolgen lässt. Somit können die beim Abbindevorgang von Ca-Sulfatbindern ablaufenden Prozesse - wie Lösungsvorgänge, Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozesse sowie Verzahnung und Verzwillingung - zeitaufgelöst abgebildet werden. Wie die Untersuchungen weiterhin zeigen, lassen sich solche Vorgänge sogar an ein und derselben Objektstelle beobachten, so dass eindeutige Zuordnungen auf die jeweils vorangegangenen Kristall- und Gefügeausbildungen vollzogen werden können.

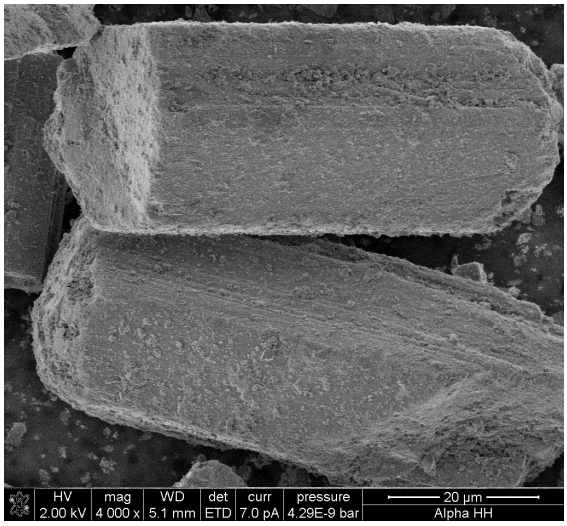


Abb. 2a: Alpha-HH Ausgangsmaterial: Kristalle mit hauptsächlich prismatischem Habitus und charakteristischer Streifung

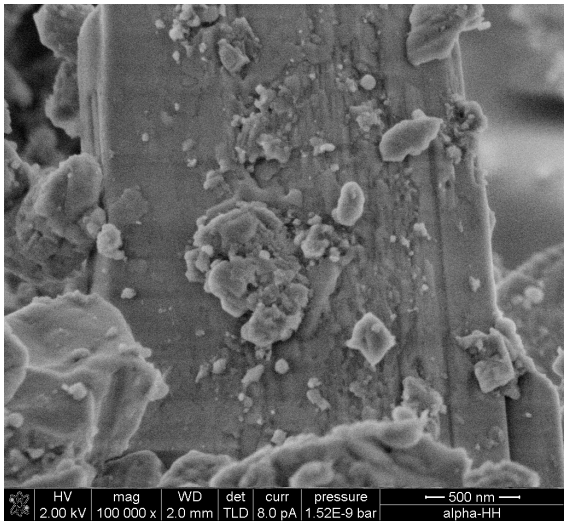


Abb 2b: Detail α-HH Kristalloberfläche (keine Entwässerungsstrukturen) belegt mit kleinen Teilchen: Ø zwischen 50 und 500 nm

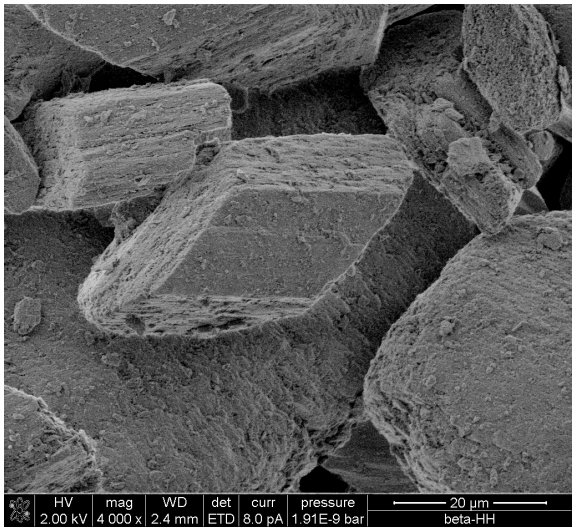


Abb. 3a: Beta-HH Ausgangsmaterial: nach Gips pseudomorphe Stuckgipskristalle

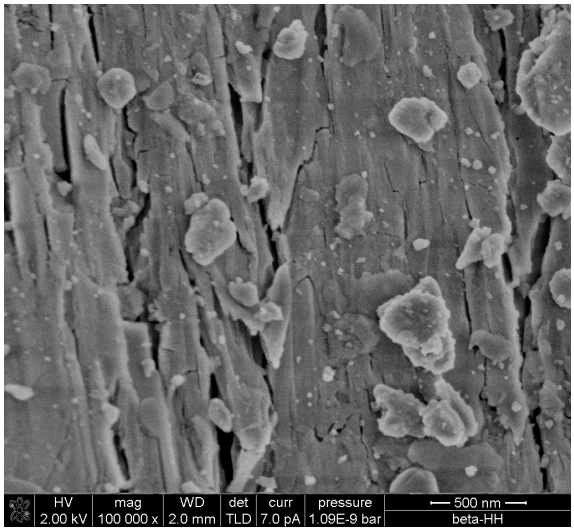


Abb. 3b: Detail: durch thermische Behandlung erzeugte Entwässerungsmuster – Risse und kraterförmige Abplatzungen

Eine weitere Möglichkeit wasserhaltige Objekte möglichst artefaktfrei mit dem SEM zu untersuchen, ist die aus dem „Life Science“ Bereich übernommene Methode der Cryopräparation. Durch Anwendung eines mit flüssigem Stickstoff gekühlten Probentisches kann das Nova NanoSEM als Cryo-SEM genutzt werden. Bei der hier genutzten Cryopräparationsapparatur der Firma Leica wird der bei einer bestimmten Hydratationszeit ausgebildete Gefügezustand in einer Hochdruckgefrierapparatur bei 2100 bar mit einer Geschwindigkeit von ca. 10^4 K/s eingefroren. Bei dieser Art des Einfrierens tritt keine signifikante Eiskristallbildung (Vitrifizierung) auf. Die Proben können hierbei einen Durchmesser von 2 mm bei einer Dicke von 200 µm besitzen. Nach dem Einfrieren können Gefügeschnitte oder Brüche von der tiefgefrorenen Probe angefertigt werden. Danach wird ein Teil des amorphen Eises durch Sublimation von der Schnitt- bzw. Bruchfläche entfernt. Nach dem Sublimationsvorgang werden die Proben dann mittels

Cryo-Shuttle an die Dockingstation des SEM gebracht und von dort auf den Cryotisch des Mikroskops transferiert. Hier können die Proben im tiefgefrorenen Zustand bei einer Temperatur zwischen -120 und -140°C dann ultrahochauflösend untersucht werden. Im Vergleich zu ESEM-Untersuchungen ist der gesamte Vorgang der Cryopräparation jedoch sehr zeit- und kostenintensiv, es kann jeweils immer nur ein Zustand untersucht werden und eine örtliche Zuordnung zum Gefüge des vorangegangenen Hydratationszustandes, wie beim ESEM, ist nicht möglich, weshalb sich die Gefüge auch nicht unmittelbar miteinander vergleichen lassen.

Ergebnisse

In-situ Untersuchungen zum Hydratationsvorgang von Alpha-Halbhydrat in der Probenkammer des ESEM-FEG bei einer Temperatur von 11 °C

Der Abbildungsprozess beginnt hier erst nach einer Reaktionszeit von 6 Minuten, da die Objektstellen der früheren Reaktionszeiten durch Filmbildungsprozesse auf der Oberfläche der Probe nicht mit herangezogen werden konnten. Aus der Abbildung 4a kann man erkennen, dass sich nach einer Reaktionszeit von 6 min schon einzelne Gipskristalle auf der Oberfläche des Halbhydrats gebildet haben. Es ist bis zu diesem Zeitpunkt auch noch sehr viel feines Material auf der Oberfläche der Gipsneubildungen und Halbhydratkristalle sichtbar. Nach 10 Minuten sind die schon vorher sichtbaren Gipskristalle deutlich gewaschen und es haben sich neue Kristalle gebildet. Weiterhin hat der Feinanteil deutlich abgenommen (Abb. 4b). Ein Detail des in Abbildung 4b am oberen Bildrand sichtbaren idiomorphen Gipskristalles mit tafeligem Habitus wurde mit einem Kreis markiert, um die nachfolgenden Wachstums- und Kristallisationsprozesse besser verfolgen zu können. Der dicktafelig-flächige Habitus der Gipskristalle zeichnet sich im Verlauf der Hydratation immer deutlicher ab, wobei die (010)-Fläche dominiert. Weiterhin sind Kristalle mit säuligem Habitus sichtbar. Die Auflösung des Halbhydrats und das Kristallwachstum als auch die Kristallneubildung setzten sich während des gesamten Hydratationsvorganges fort. Dabei wachsen auf der Oberfläche vorhandener Gipskristalle kleine Individuen (siehe Markierung) auch zu späteren Zeitpunkten und tragen so zur weiteren Gefügeverdichtung und Stabilisierung bei. Durch das Verwachsen und die mechanische Verzahnung der Gipskristalle bildet sich schließlich ein polykristallines Gefüge. Insgesamt wurde der Hydratationsvorgang im Probenraum des ESEM bis zu einem Zeitpunkt von 46 Minuten verfolgt. Zum Vergleich wurde eine Halbhydratprobe bei Raumtemperatur außerhalb des Mikroskops hydratisiert und mit dem ESEM untersucht. Der Gefügevergleich zeigte keine signifikanten Unterschiede zwischen der im und der außerhalb des Mikroskops hydratisierten Probe.

Abbildung des Alpa-Halbhydrats mittels Cryo-SEM

In den Abbildungen 5a und b ist das tiefgefrorene Gefüge des Alpha-Halbhydrats nach einer Hydratationszeit von 10 Minuten dargestellt. Der in Abbildung 5a sichtbare Halbhydratkristall zeigt deutliche Anlösungserscheinungen, die aber im Vergleich zum Stuckgips, hier nach einer Hydratationszeit von 5 Minuten (Abb. 7) abgebildet, bei weitem nicht so stark ausgeprägt sind. In Abbildung 5b sind Gipskristalle mit langprismatischem Habitus (Länge bis zu 15 µm) neben Alpha-Halbhydrat in der aus amorphem Eis bestehenden Matrix zu sehen. Bei den im Eis sichtbaren dünnen Stegen handelt es sich wahrscheinlich um während des Gefriervorganges ausgefrorene Porenlösung.

α-HH: In-situ Hydratation in der Probenkammer des ESEM-FEG: 6 bis 24 min

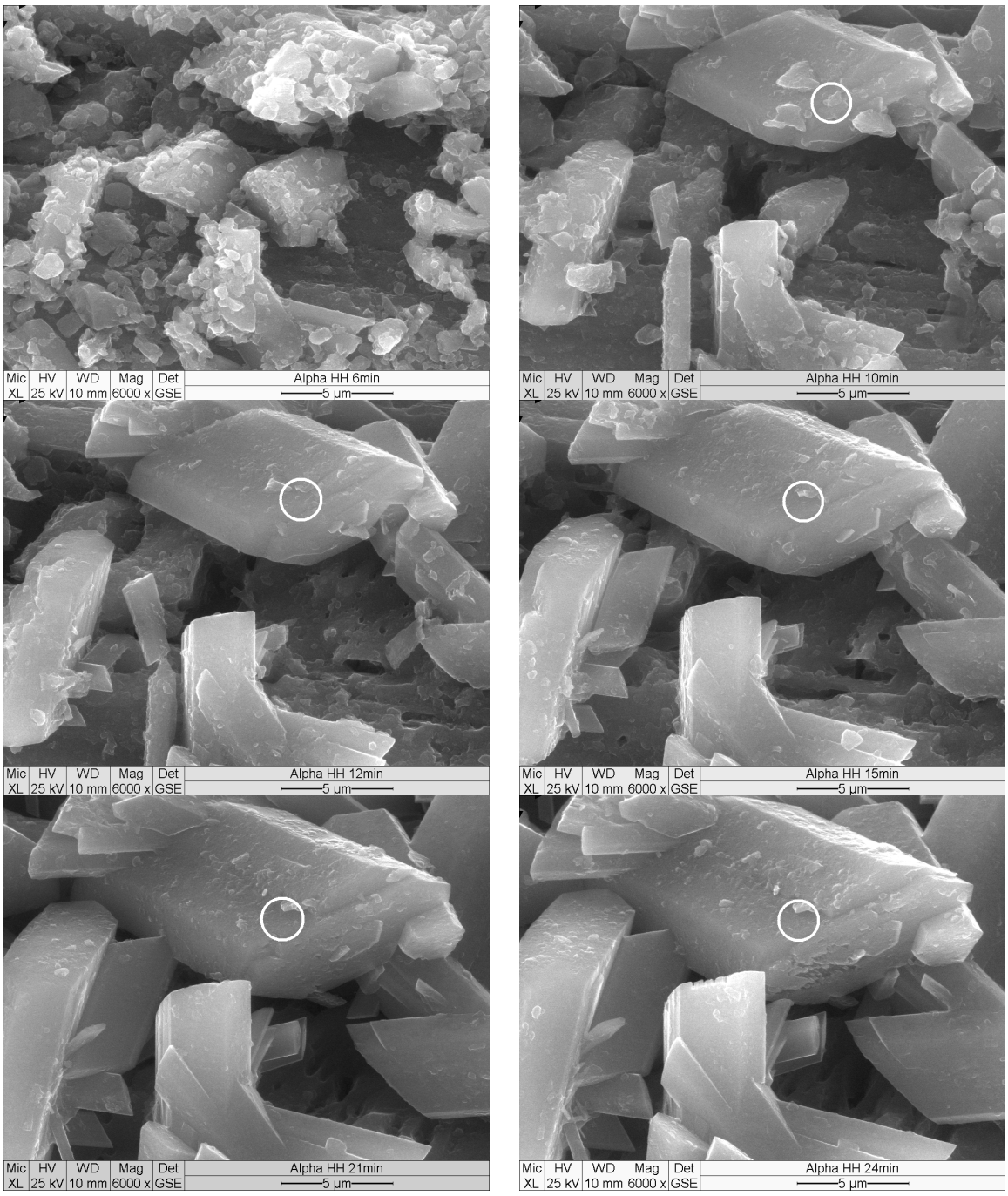


Abb. 4a-f: Momentaufnahmen der Dynamik des Abbindeprozesses von α-HH im Probenraum des ESEM-FEG bei einer Temperatur von 11°C, das Ausgangsmaterial ist in Abb. 2a und b abgebildet.
Der Hydratationsfortschritt ist von links oben nach rechts unten abgebildet.
Hydrationszeiten a – 6 min, b – 10 min, c -12 min, d – 15 min, e – 21 min, f – 24 min
(siehe auch Bildunterschriften)
Der Erhärtungsprozess setzt sich in den Abb. 4g – l fort
Während des Vortrages wird der Abbindeprozess bei verschiedenen Vergrößerungen als Film präsentiert.

α-HH: In-situ Hydratation in der Probenkammer des ESEM-FEG: 27 bis 46 min

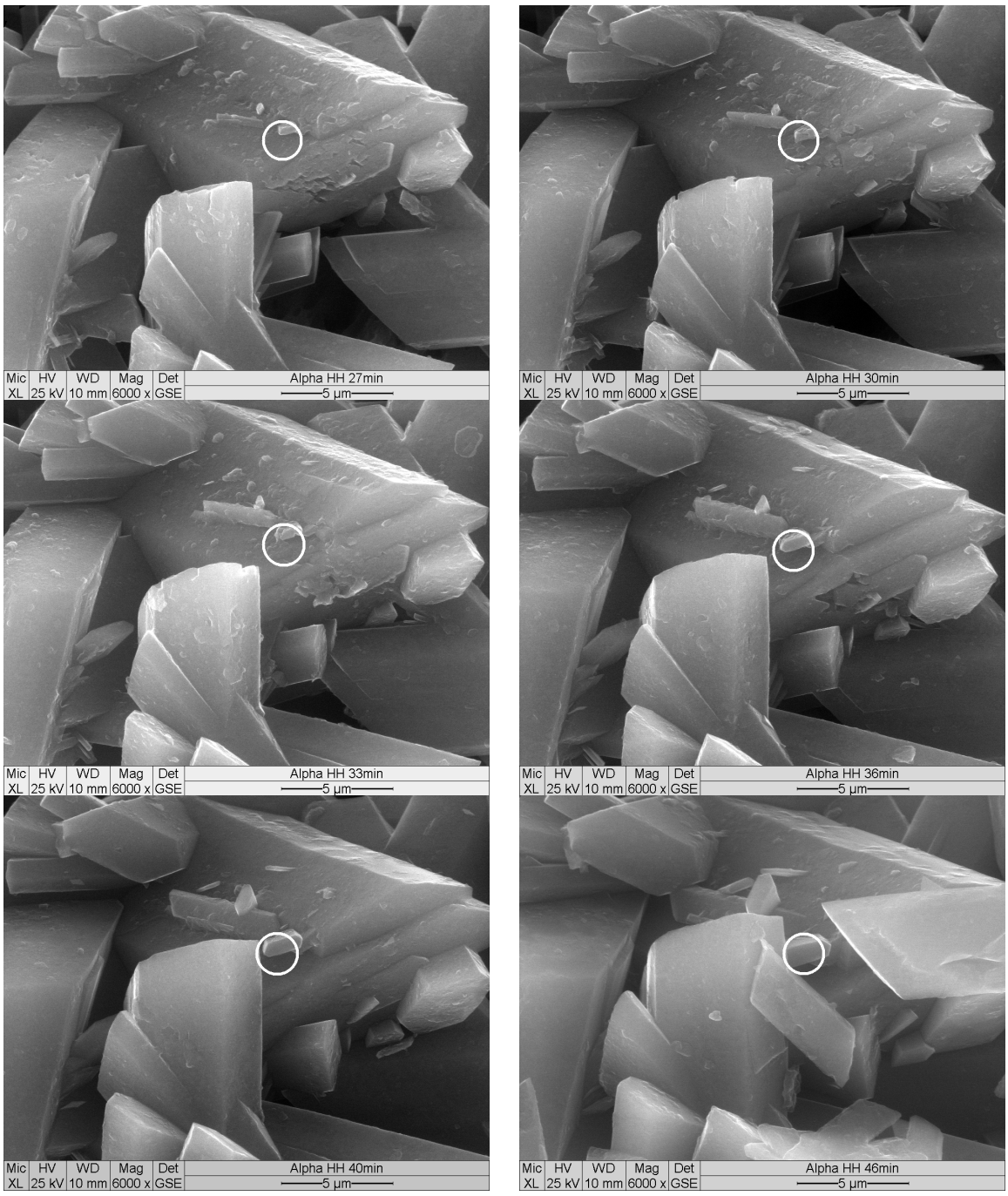


Abb. 4 g-l: Momentaufnahmen der Dynamik des Abbindeprozesses von α-HH im Probenraum des ESEM-FEG bei einer Temperatur von 11°C, das Ausgangsmaterial ist in Abb. 2a und b abgebildet.
Der Hydratationsfortschritt ist von links oben nach rechts unten abgebildet.
Hydrationszeiten g – 27 min, h – 30 min, i -33 min, j – 36 min, k – 40 min, l – 46 min
(siehe auch Bildunterschriften)
Fortsetzung des Erhärtungsprozesses von Abb. 4a – f
Während des Vortrages wird der Abbindeprozess bei verschiedenen Vergrößerungen als Film präsentiert.

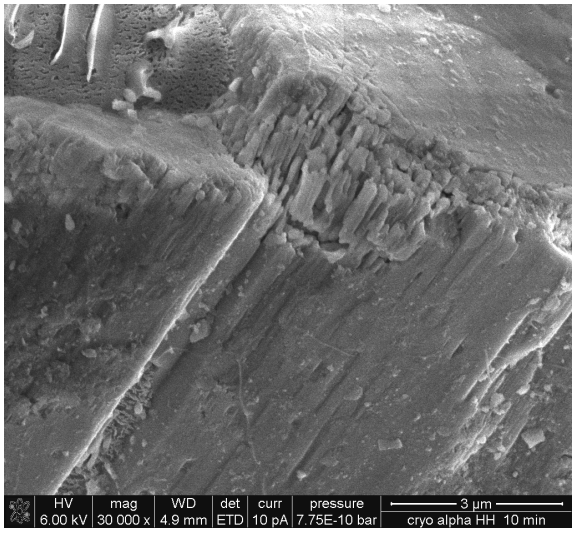


Abb. 5a:Cryo-SEM: Alpha-HH nach 10 min Hydratation bei RT – Cryo-Fixierung in einer Hochdruckgefrierapparatur: α-Halbhydrat

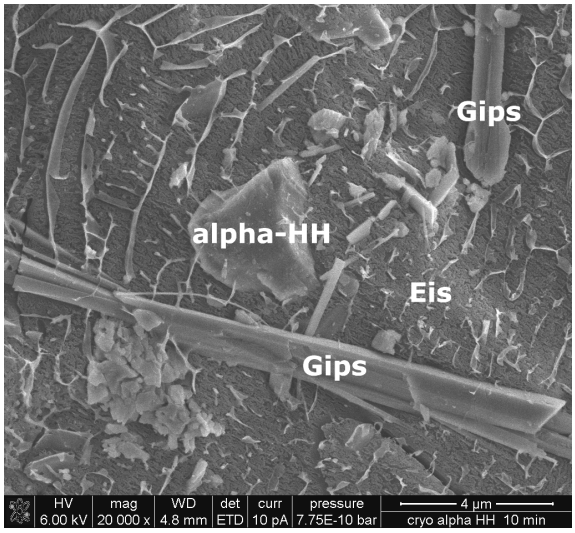


Abb. 5b:Cryo-SEM: Alpha-HH nach 10 min Hydratation bei RT- Gipskristalle, α-Halbhydrat, amorphe Eismatrix

In-situ Untersuchungen zum Hydratationsvorgang von Beta-Halbhydrat in der Probenkammer des ESEM-FEG bei einer Temperatur von 11 °C

Der Abbildungsprozess beginnt hier mit der unhydratisierten Stuckgipsprobe (Abb. 6a). Nach einer Reaktionszeit von einer Minute haben sich schon punktuell erste bis 2 µm lange feine Nadeln auf den Halbhydratkristallen gebildet (Abb. 6b). Nach einer Abbindezeit von 2 Minuten wachsen die feinen Nadeln zu langprismatischen Gipskristallen (Abb. 6c). Weiterhin bilden sich auch schon kompakte Kristallaggregate. Diese sind ebenfalls in Abbildung 6c auf der linken Bildhälfte neben dem nach Gips pseudomorphem Stuckgipskristall sichtbar, der sich in der Bildmitte befindet. Auf diesem Stuckgipskristall haben sich zwei Gipskristall-„Keime“ gebildet, die im weiteren Reaktionsprozess über Kreuz wachsen. Nach einer Hydratationszeit von 5 Minuten haben sich schon zahlreiche Gipskristalle neugebildet, die einen langprismatischen sowie dünnplattigen Habitus besitzen. Weiterhin ist deutlich die Anlösungsstruktur der Stuckgipskristalle zu erkennen. Die Oberflächenstruktur als auch die Lösungskinetik der Stuckgipskristalle, die sich während des in-situ Experiments im ESEM nach einer Hydratationszeit von 5 Minuten eingestellt haben, stimmen mit dem Erscheinungsbild der in Abbildung 7a gezeigten cryopräparierten Probe sehr gut überein. Weiterhin ist im Vergleich zum Alpha-Halbhydrat deutlich zu erkennen, dass der Auflösungsprozess beim kryptokristallinen, stark fehlgeordneten Beta-Halbhydrat aufgrund der höheren Löslichkeit deutlich schneller abläuft. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten hat sich schon ein beträchtlicher Anteil des Stuckgipses aufgelöst (vgl. Abb. 6k: β-HH mit Abb. 4b und 5a: α-HH). Der Raum zwischen dem angelösten Halbhydrat füllt sich mit dreidimensional „verfilzen“ Gipskristallen Der Hydratationsprozess wurde im in-situ Experiment bis zu 20 Minuten verfolgt. Während sich aus Alpha Halbhydrat vorwiegend verhältnismäßig derbe, grobspätige Dihydratkristalle bilden (siehe z. B. Abb. 4 g und l), entstehen bei der Rehydratation des Beta-Halbhydrats aufgrund der höheren Löslichkeit und der damit verbundenen stärkeren Übersättigung viel mehr Kristallkeime, so dass zunächst keine größeren Einzelkristalle entstehen. Es bilden sich vorwiegend Gipskristalle mit langprismatischem und dünnplattigem Habitus (Abb. 6 l).

β-HH: In-situ Hydratation in der Probenkammer des ESEM-FEG: 0 bis 5 min

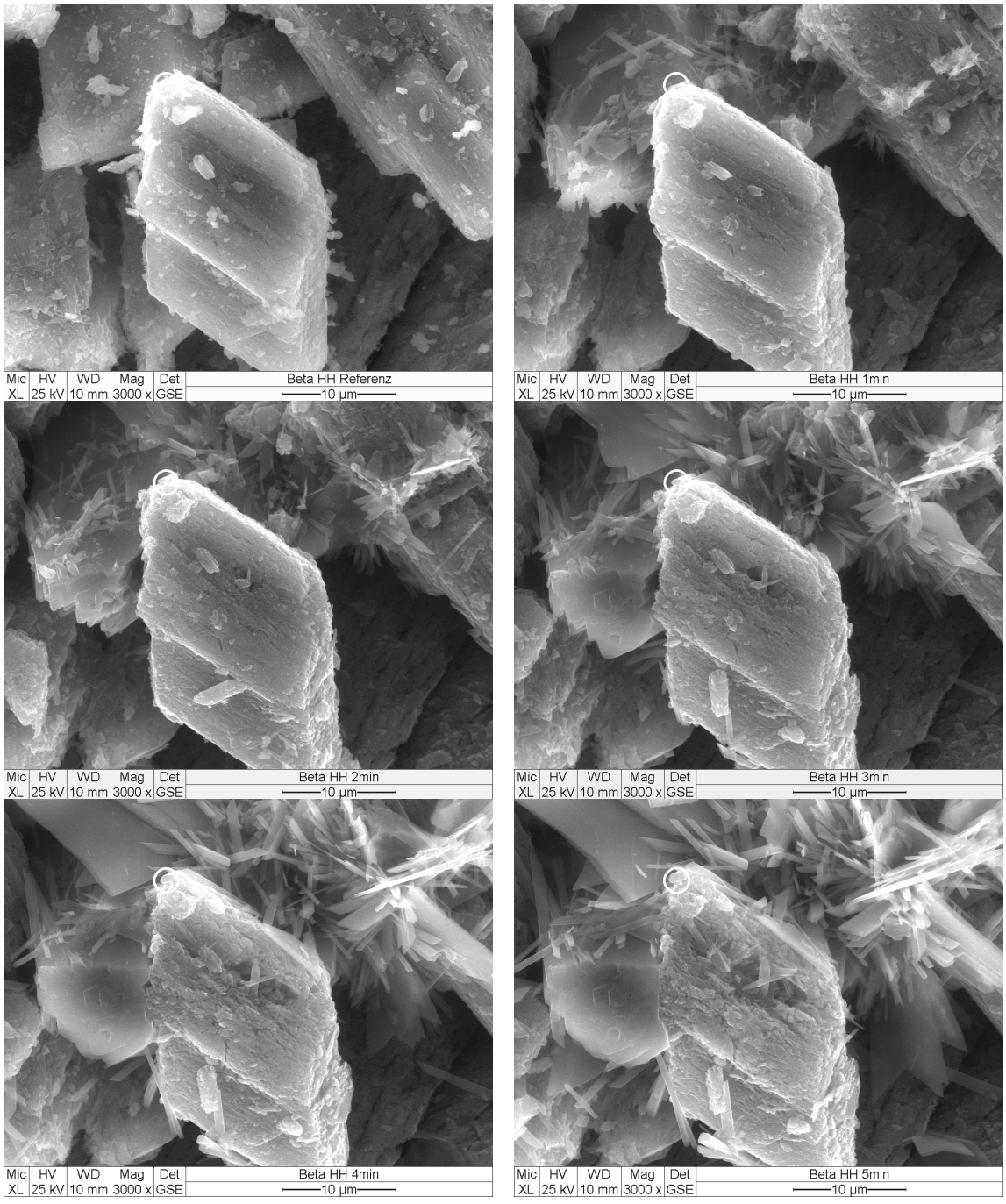


Abb. 6a-f: Momentaufnahmen der Dynamik des Abbindeprozesses von β-HH im Probenraum des ESEM-FEG bei einer Temperatur von 11°C, das Ausgangsmaterial ist in Abb. 3a und b abgebildet. Der Hydratationsfortschritt erfolgt von links oben nach rechts unten.
Hydrationszeiten a – Ausgangszustand, b – 1 min, c -2 min, d – 3 min, e – 4 min, f – 5 min (siehe auch Bildunterschriften)
Während des Vortrages wird der Abbindeprozess bei verschiedenen Vergrößerungen als Film präsentiert.

β-HH: In-situ Hydratation in der Probenkammer des ESEM-FEG: 6 bis 11 min

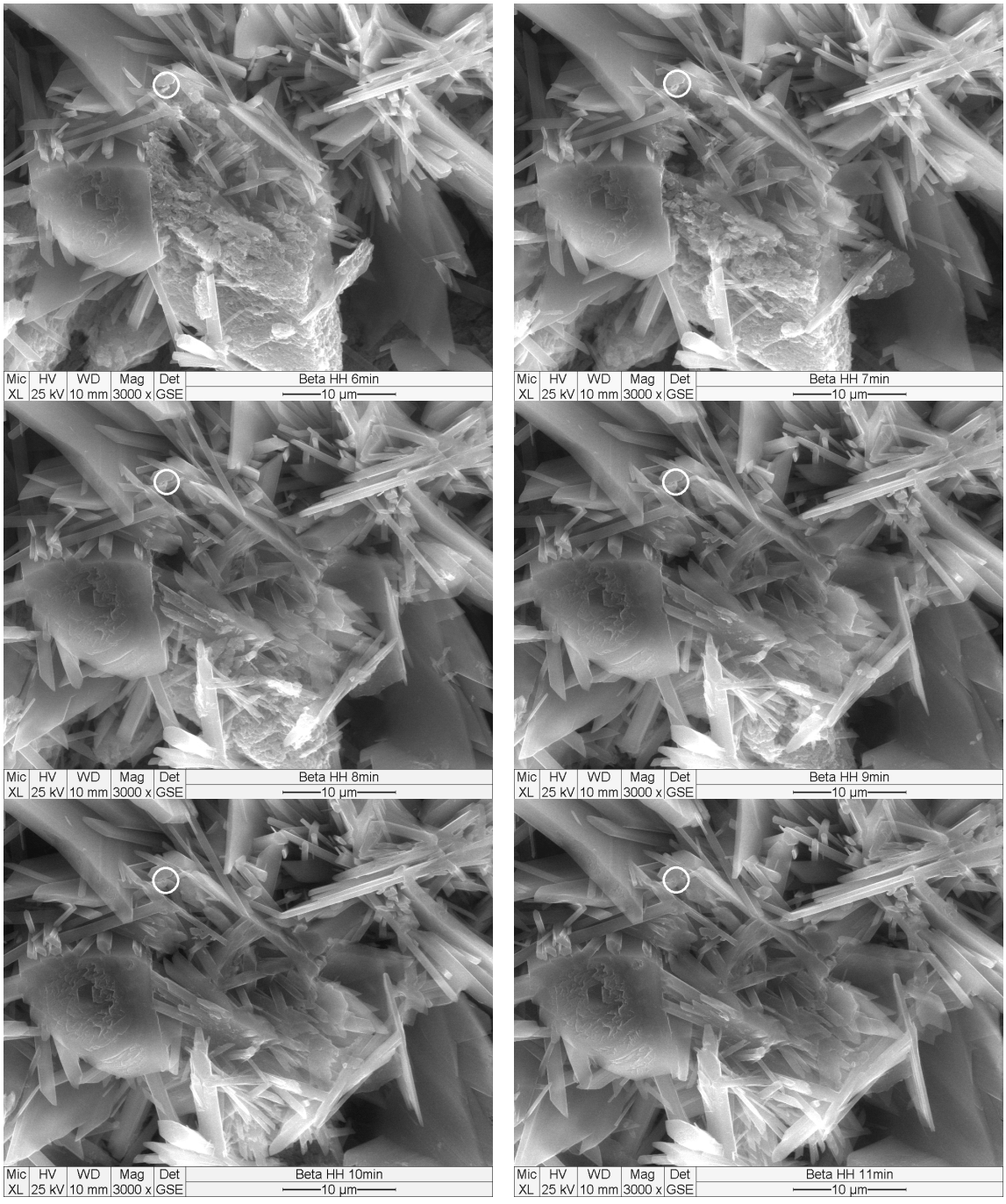


Abb. 6g-l: Momentaufnahmen der Dynamik des Abbindeprozesses von β-HH im Probenraum des ESEM-FEG bei einer Temperatur von 11°C, das Ausgangsmaterial ist in Abb. 3a und b abgebildet. Der Hydratationsfortschritt erfolgt von links oben nach rechts unten.
Hydrationszeiten g – 6 min, h – 7 min, i -8 min, j – 9 min, k – 10 min, l – 11 min
(siehe auch Bildunterschriften)
Fortsetzung des Erhärtungsprozesses von Abb. 6a – f fort
Während des Vortrages wird der Abbindeprozess bei verschiedenen Vergrößerungen als Film präsentiert.

Abbildung des Beta-Halbhydrats mittels Cryo-SEM

In den Abbildungen 7a und b ist das tiefgefrorene Gefüge des Beta-Halbhydrats nach einer Hydratationszeit von 5 Minuten dargestellt. Der in Abbildung 7a sichtbare Halbhydratkristall zeigt deutliche Anlösungserscheinungen, die noch einmal die höhere Löslichkeit des stark fehlgeordneten Beta-Halbhydrats gegenüber Alpha-Halbhydrat (vgl. Abb. 5a), das aus relativ gut ausgebildeten Kristallen besteht, belegen. In der Abbildung 7b sind neben dem zerklüfteten Stuckgipskorn Gipsaggregate mit langprismatischem Habitus in der aus amorphen Eis und ausgefrorener Porenlösung bestehenden Matrix zu erkennen.

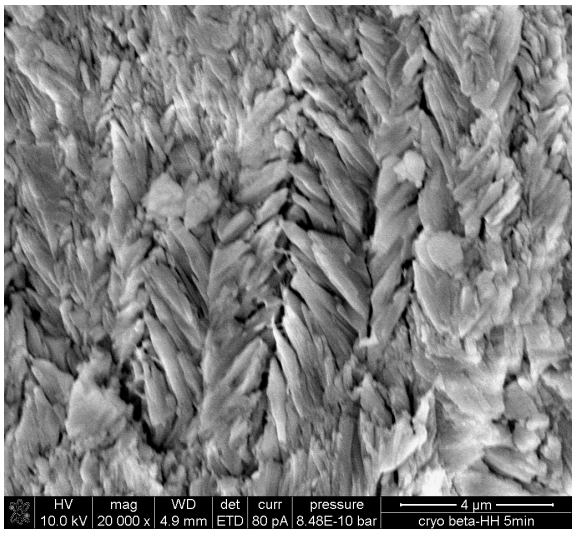


Abb. 7a: Cryo-SEM: Beta-HH nach 5 min Hydratation bei RT – Cryo-Fixierung: Anlösungsstruktur – Schichtenfolge der in Tafeln dehydratisierten Gipskristalle

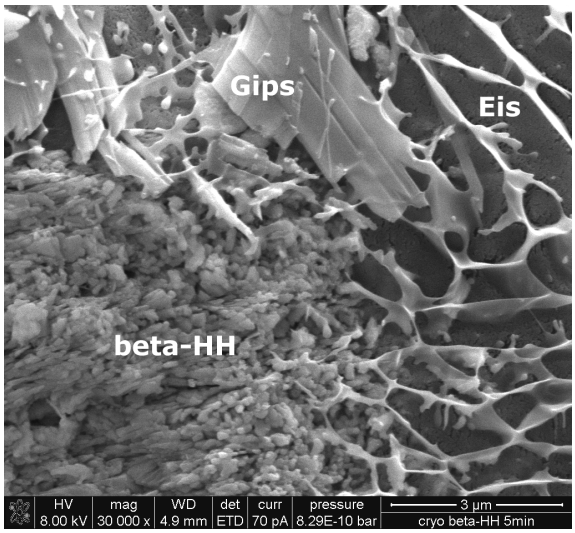


Abb. 7b: **Cryo-SEM:** Beta-HH nach 5 min Hydratation bei RT: plattige Gipskristalle, angelöstes HH und amorphes Eis sowie ausgefrorene Porenlösung

Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurden zwei Rasterelektronenmikroskope, ein FEI XL-30 ESEM-FEG und ein FEI Nova NanoSEM 230, zur Untersuchung des Abbindverhaltens von Alpha- und Beta-Halbhydrat eingesetzt. Im Probenraum des ESEM-FEG konnten in in-situ Experimenten die Hydratationsvorgänge des Alpha- und Beta-Halbhydratats miteinander verglichen werden. Die Lösungs-, Kristallisations- und Wachstumsprozesse wurden bei verschiedenen Vergrößerungen sequenziell digital aufgezeichnet und als Film zusammengestellt. Die während der in-situ Hydratation im ESEM aufgezeichneten Gefügemerkmale wurden durch die Untersuchungen im Cryo-SEM bestätigt. Bei Cryo-Untersuchungen wird jeweils ein bestimmter Hydratationszustand vitrifiziert und im tiefgefrorenen Zustand abgebildet. Im dynamischen Prozess der Hydratation im ESEM als auch bei cryopräparierten Proben konnten die signifikanten Unterschiede im Abbindeverhalten von Alpha- und Beta-Halbhydrat deutlich herausgearbeitet werden. Diese Merkmale äußern sich hauptsächlich in der Auflösungs-, und Kristallisationskinetik sowie der Morphologie der gebildeten Dihydratkristalle und dem Gefügeaufbau.

Literatur

/1/ Möser, B.: Der Einsatz eines ESEM-FEG für hochauflösende und mikroanalytische Untersuchungen originalbelassener Baustoffproben, 14. IBAUSIL, Tagungsbericht-Band 1 (2000) S. 1-0089 – 1.0114

/2/ Möser, B.: Progress in building materials analysis Part 1 and Part 2 ZKG International, No. 1-2010, p. 54-63, No 3-2010, p. 44-51

/3/ Oetzel, M.: Untersuchungen der Phasenbeziehungen im System $CaSO_4$ – H_2O, Dissertation, RWTH Aachen (1999)

/4/ Hummel H.-U.: Möglichkeiten zur Steuerung der Gipskristallisation Marburger Gipstagung (1996), S. 31

Verfasser:

Dr. rer. nat. Bernd Möser
Bauhaus-Universität Weimar
F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystr. 11

D – 99423 Weimar

Hampel, Ch., Nowak, S.; Zimmermann, J.; Fischer, H.-B.

Einfluss von Anhydrit III in Stuckgips auf die Performance von Verflüssigern

Einleitung

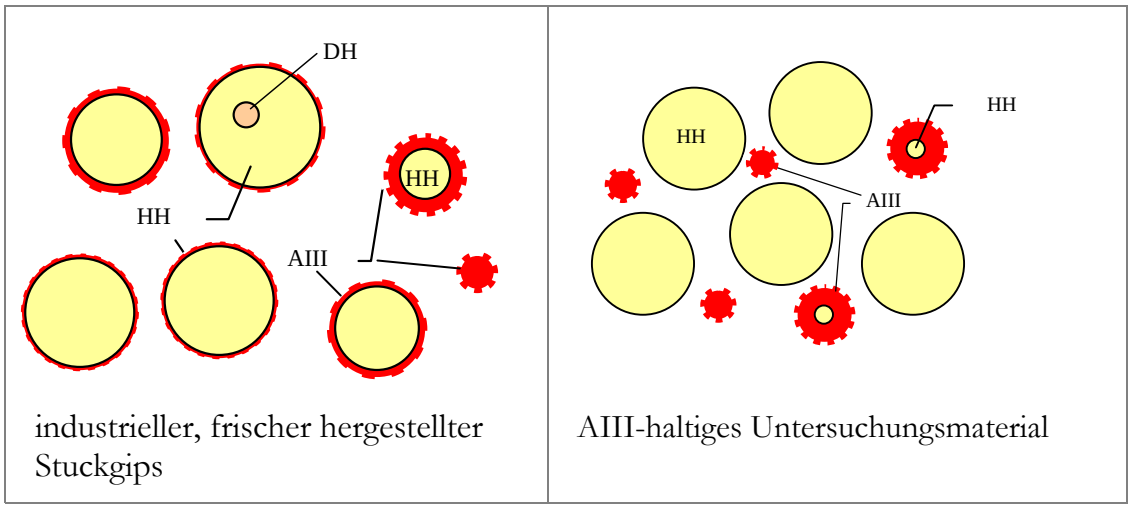
Bei Untersuchungen der Wirkung von Fließmitteln in verschiedenen Stuckgipsen unterschiedlicher Herkunft zeigte sich ein sehr unterschiedliches Verhalten. Aufgrund verschiedenster Nebenbestandteile, welche die Ausgangsstoffe mit sich bringen, sowie unterschiedliche Herstellungsverfahren und ein unbekanntes Herstellungsdatum (Alterung) ist von komplex wirkenden Einflussgrößen auszugehen.
Um mögliche Einflüsse genauer untersuchen zu können, wurde das Untersuchungsmaterial auf einen Braunkohle-REA-Gips (Spremberg, Deutschland) bzw. den daraus industriell hergestellten Stuckgips beschränkt. Es galt herauszufinden, welchen Einfluss Anhydrit III (AIII) auf die Fließmittelwirkung hat. Hierzu wurde Stuckgips mit unterschiedlichen Anteilen eines labormäßig aus REA-Gips hergestellten AIII-reichen Binders substituiert und so Modellsysteme kreiert.
Neben der Charakterisierung der Calciumsulfate, anhand von Phasenzusammensetzung, Wasseranspruch, Reaktions- und Lösungsverhalten, wurden die verflüssigende Wirkung von Fließmitteln sowie das Erhärtungsverhalten untersucht. Als Fließmittel kamen ein konventionelles Naphthalinsulphonat (Naph), und zwei unterschiedliche Polycarboxylatether (PCE) zur Anwendung.

Herstellung und Charakterisierung von Modellsystemen mit AIII

Ausgehend von einem industriell aus Braunkohle-REA-Gips (Spremberg) hergestellten Stuckgips werden zunächst sechs Modellsysteme hergestellt und deren Eigenschaften untersucht. Die Systeme unterscheiden sich hinsichtlich ihres Anhydrit III-Anteils und einer künstlichen Alterung von 7 Tagen bei etwa 70 % relativer Luftfeuchte. Ergänzend finden Untersuchungen am Braunkohle-REA-Gips statt, welcher Ausgangsstoff der untersuchten Bindemittel ist.
Im Labor wird aus dem REA-Gips Anhydrit III im Trockenschrank bei 250 °C und einer Brenndauer von 3 Stunden hergestellt. Dieses Anhydrit III-reiche Bindemittel (AIII*) besteht zu 93 % aus Anhydrit III und wird zu je 5 % bzw. 15 % dem Stuckgips (Bezeichnung SG5 und SG15) zugemischt.
Aufgrund der Herstellungsweise der Modellsysteme ergibt sich ein Unterschied zu AIII-haltigen Stuckgipsen. Entsprechend dem Partikelschalenmodell [1], nach welchem die nächste Entwässerungsstufe zunächst eine äußere Schicht des Partikels bildet, ergibt sich der AIII-Anteil eines solchen Stuckgipses aus der Gesamtheit der äußeren AIII-Schichten. Gleichzeitig ist die BET-Oberfläche aller Partikel erhöht. In den Bindemitteln SG5 und SG15 liegt AIII dagegen fein verteilt vor. Somit weisen nur 5 % bzw. 15 % des gesamten Kornanteils die Eigenschaften von AIII* auf und nur dieser Anteil hat eine deutlich vergrößerte BET-Oberfläche. Die Abbildung 1 verdeutlicht den Unterschied schematisch. Die gewählte Herstellungsweise der AIII-haltigen Bindemittel hat den Vorteil, dass der AIII*-Anteil separat charakterisiert werden kann und keine undefinierte granulometrische Veränderung des Stuckgipses in Kauf genommen werden

muss. So sind die Auswirkungen auf das Fließverhalten exakt auf die zugegebene AIII*-Menge zurückzuführen.

Abbildung 1 Partikelschalenmodell für industriell frisch hergestellten Stuckgips und AIII-haltiges Untersuchungsmaterial



Phasenzusammensetzung

Die Phasenzusammensetzung wurde mittels gravimetrischer Phasenanalyse bestimmt. Dabei wurden die reaktionsfähigen Phasenanteile nass-chemisch, der Glühverlust bei 350 °C sowie die Freie Feuchte bei 40 °C ermittelt. Der Glühverlust des Ausgangsstoffes REA-Dihydrat macht deutlich, dass das Material ca. 7 % Verunreinigungen enthält. Der industrielle Stuckgips (SG) besteht in der angelieferten Form aus 90 % Halbhydrat und enthält kein Anhydrit III. Durch das Mischen des Stuckgipses mit AIII* wird die Phasenzusammensetzung von SG5 und SG15 erzeugt. Die künstliche Alterung bewirkt bei SG5 und SG15 den vollständigen Abbau von Anhydrit III. Der Halbhydratgehalt der gealterten Bindemittel (SG5_7d und SG15_7d) wird hierdurch wieder auf den Halbhydratgehalt des Ausgangszustandes von ca. 90 % erhöht. Bei keinem Bindemittel wird infolge der Alterung Dihydrat gebildet, jedoch wird 2 % Feuchtigkeit adsorbiert. Die Proben werden nicht getrocknet, so dass die Freie Feuchte (FF) als einer der Gründe für den verringerten Wasseranspruch zu berücksichtigen ist. Die Ergebnisse der gravimetrischen Phasenanalyse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Granulometrische Eigenschaften

Mit einem erhöhten AIII-Anteil geht immer auch eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche einher. Diese ist im Hinblick auf die Fließmittelwirksamkeit in besonderem Maße zu berücksichtigen. Dementsprechend werden die spezifischen Oberflächen nach BLAINE (äußere Oberfläche) und BET (äußere + innere Oberfläche) bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der Oberfläche und der Benetzbarkeit der Bindemittel ergibt sich aus der Einstreumenge. Sie bzw. der hieraus folgende Wasser-Bindemittelwert

Tabelle 1: Ergebnisse der gravimetrischen Phasenanalyse und granulometrische Eigenschaften der Calciumsulfate

Probe	Bezeichnung	Phasenzusammensetzung [%]								Spezif. Oberfläche		Einstreu-menge (EM)	W/B (aus EM)
										BLAINE	BET		
		GV	KW	FF	DH	HH	AIII	AIIs	unlsl. Rest	[m²/g]	[m²/g]	[g/100 ml]	[-]
Braunkohlen-REA-Gips	REA-DH	19,70	0,06		93,88				6,12	0,11	1,4	203,2	0,49
Anhydrit III-Bindemittel	AIII*	0,24	0,24	0,00	0,00	0,00	92,80	4,96	2,24	0,16	12,3		
industrieller Stuckgips	SG	6,91	6,89	0,02	5,89	89,82	0,00	1,03	3,24	0,14	7,7	170,1	0,59
Stuckgips mit 5 % AIII*	SG5	6,31	6,31	0,00	4,12	86,84	3,95	0,72	4,37	0,14	8,4	169,7	0,59
Stuckgips mit 15 % AIII*	SG15	6,15	6,15	0,00	4,27	83,73	7,11	1,47	3,42	0,14	8,5	165,9	0,60
gealterter industrieller Stuckgips	SG_7d	8,50	6,49	2,01	4,24	89,29	0,00	0,55	3,91	0,15	3,2	190,6	0,52
gealterter Stuckgips mit 5 % AIII*	SG5_7d	8,55	6,63	1,92	4,83	89,45	0,00	0,77	3,03	0,15	3,0	189,5	0,53
gealterter Stuckgips mit 15 % AIII*	SG15_7d	8,33	6,41	1,92	3,82	89,51	0,00	1,14	3,61	0,15	3,0	190,6	0,52

Abkürzungen zur Phasenzusammensetzung:
GV - Glühverlust; KW - Kristallwasser; FF - Freie Feuchte; DH - Dihydrat (-gehalt); HH - Halbhydrat (-gehalt);
AIII - Anhydrit III (-gehalt)/ (leicht-) löslicher; AIIs - schwerlöslicher Anteil an Anhydrit II

(W/B-Wert) geben die Veränderung des Wasseranspruchs an. Die Ergebnisse zeigt ebenfalls Tabelle 1. Die äußere Oberfläche verändert sich insbesondere infolge des Brennprozesses von REA-Gips zum Stuckgips. Die BLAINE-Werte der Bindemittel nehmen zwar vergleichbare Werte an, aber die innere Oberfläche, die mit der BET-Messung erfasst wird, ändert sich deutlich. Sie beträgt bei REA-Gips nur etwa 1 m^2/g und erreicht bei der AIII*-Herstellung einen Wert von 12 m^2/g. Dementsprechend werden auch die BET-Oberflächen von SG5 und SG15 gegenüber Stuckgips (8 m^2/g) prozentual erhöht. Die Alterung führt zu einer merklichen Abnahme der inneren Oberfläche. Die Veränderung des W/B-Wertes der Einstreumenge geht mit der BET-Oberfläche einher. Sie erhöht sich mit zunehmendem AIII-Anteil und ist infolge der Alterung deutlich verringert.

Einfluss AIII auf die Wirkungsweise von Verflüssigern

Material und Methoden

Fließmittel:
Als Fließmittel wurde ein kommerziell erhältliches Naphthalinsulphonat CA 40 von Rokita verwendet. Des Weiteren kamen zwei unterschiedliche Polycarboxylatether zum Einsatz [2]. Die PCEs werden mittels polymeranaloger Veresterung, wie im Patent EP1138697 beschrieben, hergestellt. PCE1 und PCE2 unterscheiden sich in der Art der zur Herstellung verwendeten Carbonsäure.

Flow-Test (Bestimmen des Fließmaßes):
Zur Bestimmung des Fließmaßes (FM) wird in einem Becher Wasser mit der entsprechenden Menge Verflüssiger vorgelegt. Das mit einem Beschleuniger vermischte Bindemittel wird innert 10 Sekunden in das Wasser eingestreut. Dann lässt man den Gipsbrei 10 Sekunden „sumpfen“. Anschließend wird der Gipsbrei mit einem Schneebesen 15 Sekunden intensiv gerührt. Daraufhin füllt man einen Plastikzylinder (50x50 mm), der auf einer Glasplatte platziert wurde, mit dem Gipsbrei. Nach weiteren 30 Sekunden (→ Gesamtzeit 65 Sekunden) wird der Zylinder senkrecht nach oben gehoben. Der Durchmesser des entstehenden Gipskuchens gibt das Fließmaß.

Bestimmen der Versteifungszeiten:
Der Verarbeitungszeitraum des Gipsbreies wird durch die beiden Kenngrößen Versteifungsbeginn (VB) und Versteifungsende (VE) charakterisiert. Zur Bestimmung der Versteifungszeiten kamen die Messerschnitt- und die Daumendruck-Methode zur Anwendung. Der beim Flow-Test entstandene Gipskuchen (s.o.) wird für die Bestimmung der Versteifungszeiten verwendet.
Der Versteifungsbeginn ist nach DIN EN 13279-2 die Zeit, nach der die Ränder eines durch den Bindemittelbrei geführten Messerschnittes nicht mehr zusammenfließen. Das Versteifungsende ist erreicht, wenn bei einem Daumendruck mit einer Kraft von ca. 50 Newton kein Wasser mehr um die Druckstelle herum austritt. Um eine gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, werden alle Messungen von nur einem Labormitarbeiter durchgeführt.

Untersuchungen zum Grundflow – Fließverhalten ohne Fließmittel

Es ist sinnvoll, den Wasseranspruch der Bindemittel bei der Einstellung der Konsistenz zu berücksichtigen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wird der Wasseranspruch mit Hilfe eines Fließmaßes von 175 mm ohne Fließmittelzugabe bestimmt.
Die Alterung hat einen weitaus deutlicheren Einfluss auf den Wasserbedarf, da sich die spezifische Oberfläche in besonderem Maße auswirkt. Es zeigt sich, dass nicht nur die zur Umwandlung von AIII in Halbhydrat benötigte Wassermenge zur Erhöhung des Wasseranspruchs führt, sondern dass die erhöhte spezifische Oberfläche von AIII maßgebend ist. Der REA-Gips weist aufgrund seiner geringen Oberfläche den geringsten Wasseranspruch auf. Daraus ergeben sich drei voneinander abzugrenzende Bereiche für die verschiedenen Calciumsulfate (Abbildung 2).
Anhand der gewonnenen Ergebnisse wird ein W/B-Wert von 0,70 für die ungealterten Bindemittel SG, SG5 und SG15 gewählt. Die Untersuchungen der gealterten Bindemittel fanden mit einem W/B-Wert von 0,60 statt.

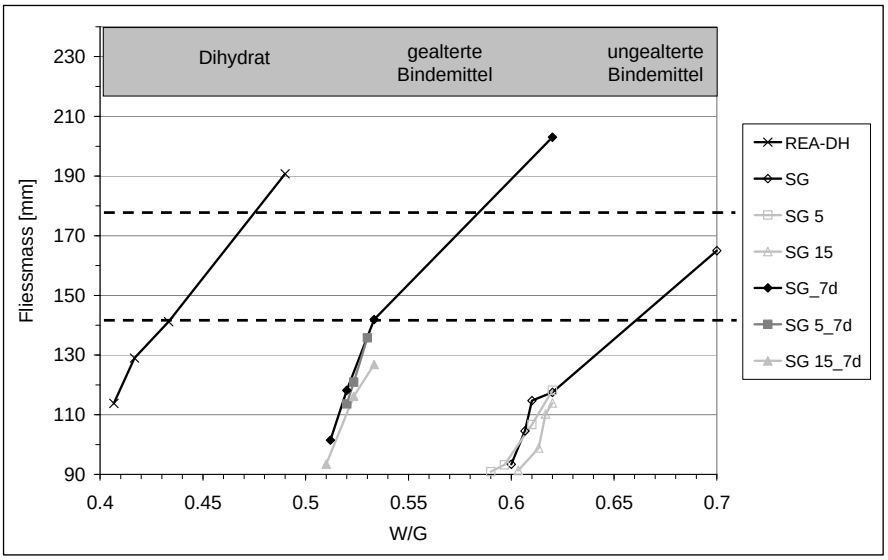


Abbildung 2: Fließfähigkeit der verschiedenen Calciumsulfate in Abhängigkeit vom W/B-Wert ohne Einsatz von Fließmittel

Einfluss von AIII auf die Fließmittelwirksamkeit

Die Abbildung 3-5 zeigen die Verflüssigungswirkung der drei Fließmittel in Abhängigkeit der Fließmitteldosierung. Zielkriterium war ein Fließmaß von 210 bis 220 mm. Das Naphthalinsulphonat Naph zeigt eine deutlich geringere Wirksamkeit als die PCE-Fließmittel. Auch mit sehr hohen Dosiermengen wird das Zielfließmaß beim Stuckgips kaum und bei den AIII-haltigen Bindemitteln nicht erreicht. Die Wirksamkeit wird von der Anwesenheit von AIII stark beeinträchtigt. PCE1 und PCE2 zeigen an normalem Stuckgips eine ähnlich gute Verflüssigung. Signifikante Unterschiede zeigen sich in den AIII-haltigen Bindemitteln.
Das Fließmaß, welches sich bei dem W/B-Wert von 0,70 ohne Fließmittel einstellt (Grundflow), unterscheidet sich in Abhängigkeit vom AIII-Anteil. Es nimmt ausgehend von Stuckgips ohne Anhydrit III, welcher einen Grundflow von 165 mm erreicht, über SG5 mit einem Fließmaß von 140 mm bis zu SG15 auf 120 mm ab. Dementsprechend wirkt sich der Anteil an Anhydrit III direkt auf das Fließmaß ohne Zugabe von Fließmittel aus.

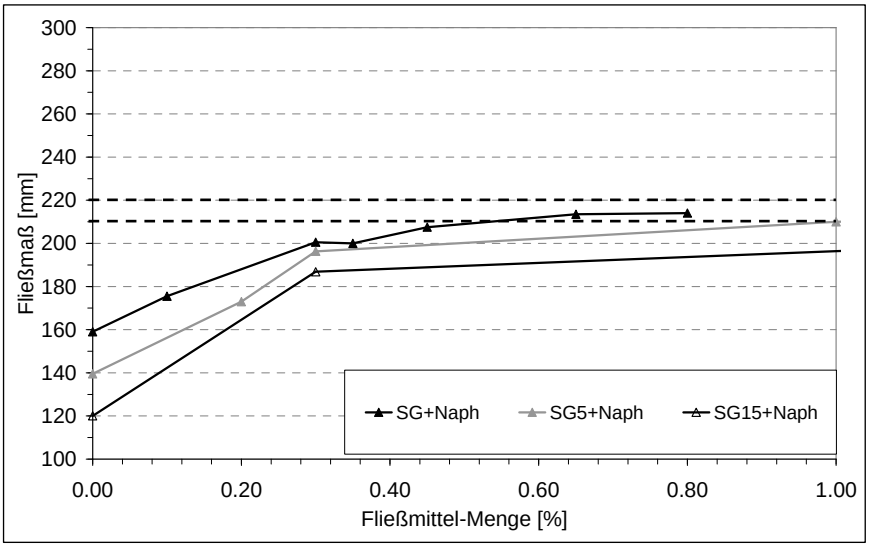


Abbildung 3
Fließmaßkurven mit Naphthalinsulphonat

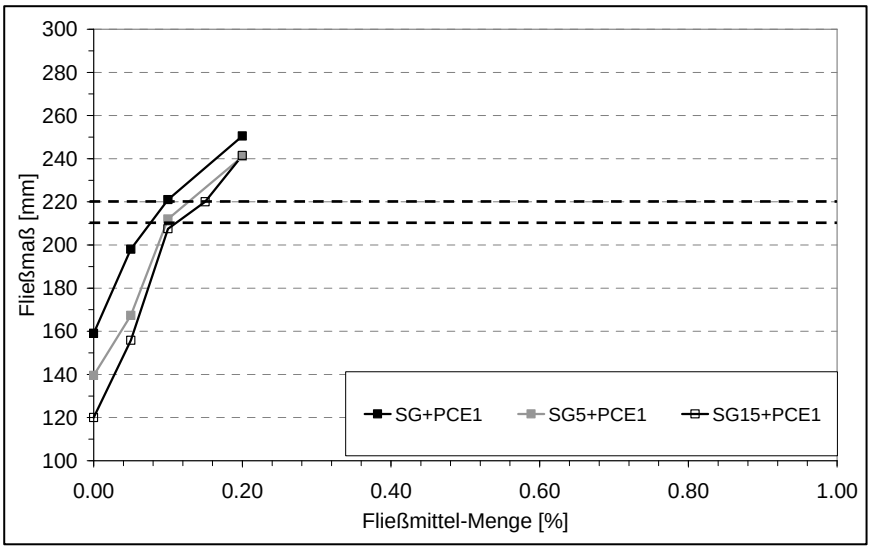


Abbildung 4
Fließmaßkurven mit PCE1

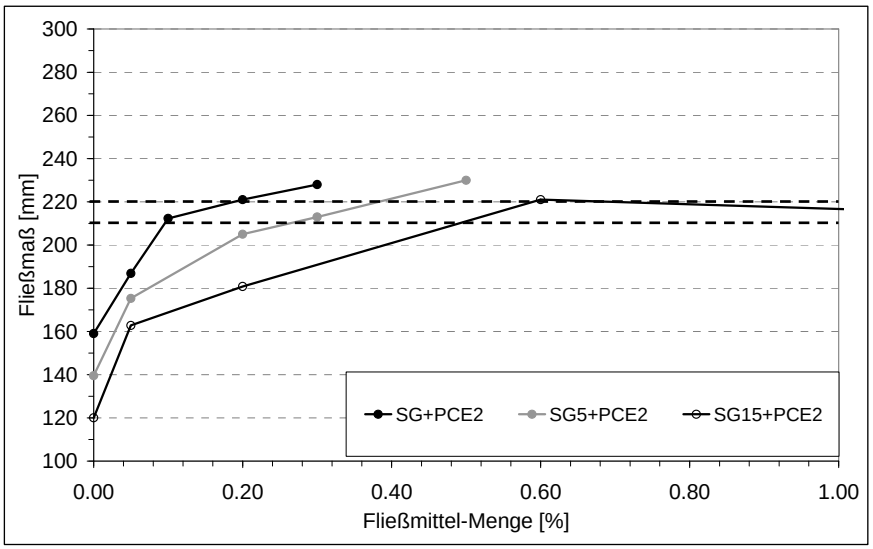


Abbildung 5
Fließmaßkurven mit PCE2

Die Abhängigkeit der Fließfähigkeit vom AIII-Anteil ohne Fließmittel verändert sich bei Zugabe von Fließmitteln. Die prinzipielle Anwesenheit von AIII beeinflusst die Fließmittelwirkung zunächst drastisch, setzt sich mit zunehmendem AIII-Gehalt jedoch nicht in gleichem Maße fort. Der abnehmende Einfluss von AIII wird vor allem bei dem hoch wirksamen Fließmittel PCE1 deutlich. Ein Anteil von 4 % AIII führt zu einem Absinken des Fliessmaßes um 16 %. Eine weitere Erhöhung des AIII-Anteils auf 7 % führt dagegen nur zu einem Absinken um weitere 7 %. Tabelle 2 fasst zusammen, dass der Einfluss von AIII auf die Verflüssigungswirkung des Fließmittels PCE2 im Vergleich mit PCE1 sehr hoch ist. Das Fließmittel Naph zeigt ebenfalls einen starken AIII-bedingten Fliessfähigkeitsabfall. Es zeigt sich demzufolge eine spezifische Wechselwirkung der Fließmittel mit Anhydrit III.

Tabelle 2 Änderung der Fließmaße mit zunehmender AIII*-Zugabe in Abhängigkeit von der Art der Verflüssigung

Binde-mittel	AIII* [%]	AIII [%]	Zunahme BET-OF [%]	Fließmaß [mm]			
				ohne Fließ-mittel	0.8% Naph	0.1% PCE1	0.2% PCE2
SG	0	0	0	165	214	221	221
SG 5	5	4	9	140	206	212	205
SG 15	15	7	10	120	194	208	175

Infolge der künstlichen Alterung wird Anhydrit III vollständig in Halbhydrat umgewandelt. Außerdem ist bei allen Bindemitteln die BET-Oberfläche deutlich vermindert (vgl. Tabelle 1). Aus diesen Gründen verringert sich der Wasseranspruch der gealterten Bindemittel maßgeblich, so dass der W/B-Wert von 0,70 der ungealterten Binder auf 0,60 für die Fließmaßmessungen reduziert wird. Andernfalls würde der Überschuss an Zugabewasser einer deutlich reduzierten Fließmitteldosierung bedürfen.

Die Wirksamkeit der Fließmittel ist nach der Alterung im Rahmen der Messgenauigkeit nicht mehr signifikant bindemittelspezifisch. Das heißt, dass sich der Anteil an Halbhydrat, welches aus AIII entstandenen ist, zwar auf die Reaktion mit Wasser auswirkt [3, 4], nicht jedoch auf die Dispergierfähigkeit. Tabelle 3 zeigt die Dosiermengen der Fließmittel Naph, PCE1 und PCE2, die vor und nach der Alterung notwendig sind, um ein Zielfließmaß von 210 - 220 mm zu erreichen. Auffällig ist die schlechte Verflüssigungswirkung von Naphthalinsulphonat in den gealterten Bindemitteln. Vorausgesetzt, die Wirksamkeit von Naphthalinsulphonat basiert auf einem hohen Adsorptionsgrad des Fließmittels, ist es denkbar, dass Naphthalin schlechter auf der Partikeloberfläche der gealterten Bindemittel adsorbiert, die zudem deutlich verringert ist. In diesem Zusammenhang dürfte der durch die Alterung nachweislich verminderte Kornzerfall [5], der bei ungealtertem Material die Freilegung einer großen Anzahl neuer Oberflächen verursacht, ebenfalls ein Grund für das schlechte Fließverhalten sein. Untersuchungen der Bindemittel vor und nach der Alterung machen zudem eine verminderte Fließwirkung von PCE2 gegenüber PCE1 deutlich. Dennoch ist dieser Einfluss gegenüber Naphthalinsulphonat wesentlich geringer. Dies kann ein Hinweis auf die prinzipiell andere Wirkungsweise von PCEs

gegenüber Naphthalinsulphonaten sein. Das heißt, dass die Dispergierwirkung von PCEs möglicherweise nicht ausschließlich auf der Adsorption des Fließmittels auf der Calciumsulfatoberfläche basiert.

Tabelle 3 Dosiermengen (100 % Wirkstoff) der Fließmittel für ein Zielfließmaß von 210 ... 220 mm für die Bindemittel SG, SG5 und SG15 vor und nach der Alterung

Bindemittel	Naph [Dos. %]	PCE1 [Dos. %]	PCE2 [Dos. %]
SG	0,50	0,10	0,10
SG 5	1,00	0,10	0,30
SG 15	2,00	0,15	0,55
SG_7d	3,20	0,10	0,30
SG 5_7d	4,00	0,10	0,20
SG 15_7d	4,00	0,10	0,30

Einfluss von AIII auf die Versteifungszeiten verflüssigter Calciumsulfate

Die Anwesenheit von AIII wirkt sich nicht sehr deutlich auf die Versteifungszeiten der mit PCE-Fließmitteln verflüssigten Mischungen aus. Dies ist anhand der gegenläufigen Einflüsse von AIII und PCE zu erklären. Die Versteifungszeiten verkürzen sich bei Anwesenheit von AIII zunehmend, wenn kein Fließmittel eingesetzt wird. Die PCE-Fließmittel wirken dagegen verzögernd (vgl. Tabelle 4).
Insgesamt verzögert PCE1 am stärksten, gefolgt von PCE2. Das Fließmittel Naph wirkt dagegen kaum verzögernd. Bei einer Zugabemenge von 0,10 % PCE1, welche zu einem ausreichenden Fließmaß führt, ist die Verzögerung nur gering. Mit zunehmender Dosiermenge nimmt jedoch die Verzögerung zu. Bereits bei einer Zugabe von 0,20 % benötigen die Bindemittel nahezu die doppelte Zeit für Versteifungsbeginn und -ende. Das Naphthalinsulphonat wirkt sich bei den hohen notwendigen Dosiermengen lediglich auf das Versteifungsende leicht verzögernd aus. Es ist auffällig, dass das Versteifungsende durch die PCE-Zugabe in viel größerem Maße verzögert wird als der Versteifungsbeginn. Ein Grund hierfür könnte die lang anhaltende Dispergierwirkung des PCEs sein, die sich erst bei sehr hohen Mengen an Naphthalinsulphonat bemerkbar macht.

Tabelle 4 Versteifungszeiten vor und nach der Alterung

Bindemittel	Ohne Fließmittel		0.2 % Naph		0.2 % PCE1		0.2 % PCE 2	
	VB [min]	VE [min]	VB [min]	VE [min]	VB [min]	VE [min]	VB [min]	VE [min]
SG	3.0	6.8	3.0	7.6	5.2	11.5	3.8	8.2
SG 5	2.8	6.5	3.4	6.8	5.8	10.0	3.4	8.0
SG 15	2.7	5.7	3.5	7.8	4.5	11.3	3.7	9.0
SG_7d	2.2	5.5	3.2	7.1	7.0	13.0	3.1	7.3
SG 5_7d	2.1	5.3	3.1	6.2	9.5	14.0	4.8	8.0
SG 15_7d	2.3	5.3	3.7	6.2	7.5	13.0	3.5	7.5

Die Alterung verursacht bei Zugabe von Naphthalin-Fließmittel keine signifikante Änderung der Versteifungszeiten. Auch PCE2 äußert sich bei Standardzugabe von 0,20 % nicht hinsichtlich der Versteifung. Erst bei höheren Zugabemengen wirkt PCE2 deutlich verzögernd. Die Zugabe von PCE1 führt im Zusammenhang mit der Alterung zu drastischen Veränderungen der Versteifungszeiten. Sie verlängert sich bei einer Dosierung von 0,20 % um 2 bis 4 min gegenüber den ungealterten Mischungen mit vergleichbarem Fließmaß. Es werden mehrer Effekte vermutet, die sich sowohl aus der alterungsbedingten Stabilisierung des Halbhydrates [4] als auch der hemmenden Wirkung des PCE-Fließmittels bezüglich Keimbildung ergeben. Einen Hinweis darauf liefern die Proben SG5 und SG5_7d.

Schlussfolgerungen

Auf der Grundlage von Modellsystemen, in welchen Stuckgips definiert mit unterschiedlichen Anteilen an Anhydrit III (AIII) substituiert wird, kann festgestellt werden, inwieweit AIII auf die Performance verschiedener Fließmittel Einfluss nimmt. Außerdem bringt die Untersuchung der Modellsysteme nach einer künstlichen Alterung weitergehende Erkenntnisse in Bezug auf die Wechselwirkung zwischen Calciumsulfat-Halbhydrat-Bindemitteln und Fließmitteln.

Zusammenfassend ist hinsichtlich der Performance sowie der Verzögerungswirkung der Fließmittel folgendes herauszustellen:

- Anhydrit III vermindert die Fließfähigkeit. Maßgebliche Ursache hierfür ist ein höherer Wasseranspruch. Es wird zusätzliches Wasser zur Umwandlung von AIII in Halbhydrat benötigt. Entscheidend trägt aber die vergrößerte spezifische Oberfläche zum erhöhten Wasserbedarf bei.
- Mit steigendem Anteil an AIII nimmt die spezifische Oberfläche zu. Ihr Einfluss verhält sich überproportional zum AIII-Gehalt, so dass die BET-Oberfläche bereits bei Mengen von 7 % AIII die überwiegende Einflussgröße darstellt.
- Die AIII-Zugabe verursacht beim Fließmittel PCE2 den weitaus größten Abfall der Verflüssigungswirkung. Die Wirksamkeit von PCE1 ändert sich dagegen nur geringfügig bei Anwesenheit von AIII. Das bedeutet, dass PCE-Fließmittel in unterschiedlicher Weise auf einen veränderten Wasseranspruch reagieren.
- Die Alterung führt unabhängig vom zuvor vorhandenen AIII-Gehalt aufgrund des deutlich verringerten Wasseranspruchs zu einer erhöhten Fließfähigkeit. Wird der Wasser-Bindemittelwert dementsprechend gemindert, ist eine Verschlechterung der Fließmittelwirksamkeit feststellbar.
- Alle untersuchten Fließmittel wirken verzögernd, wobei PCE-Fließmittel gegenüber Naphthalinsulphonat einen weitaus größeren Effekt haben.
- Bei besserer Verflüssigungsleistung wirkt sich PCE1 im Vergleich zu PCE2 gleichzeitig stärker verzögernd, auf alle betrachteten Modellsysteme aus.
- Die Alterung der Bindemittel verursacht in Kombination mit PCE1 eine drastische Zunahme der Verzögerungswirkung, da gealtertes Halbhydrat a priori eine verringerte Reaktivität aufweist.

Literatur

[1] Schwiete, H. E.; Knauf, A. N.: Gips – Alte und neue Erkenntnisse in der Herstellung und Anwendung der Gipse, Merzig, 1969

[2] Hampel, Ch., Zimmermann, J.; Sulser, U.: Einfluss der Struktur von PCE-Verflüssigern auf das Abbinden von beta-Halbhydrat, ibausil Tagungsband 1, Weimar 2009, S. 1-0381 – 1-0386

[3] Nowak, S.; Fischer, H.-B.; Usherov-Marshak, A. V.; Sopov, V. P.: Influence of ageing on hydration heat and hydration kinetics of Calcium Sulphate Hemihydrate and Anhydrite III, Journal of Civil Engineering and Management, Vilnius/ Litauen 2009

[4] Nowak, S.; Fischer, H.-B.: Mechanismen der Alterung - Ursachen der Wasserdampf-aufnahme und Auswirkung auf die Reaktivität von Calciumsulfatbindemitteln, Weimarer Gipstagung Tagungsband, Weimar 2011

[5] Fischer, H.-B.; Müller, M.; Nowak, S.: Calciumsulfate und Luftfeuchtigkeit (Calcium sulfates and air humidity), ZKG INTERNAT., 60 (2007) 2, S.48-54

Verfasser

Dr. Christina Hampel,
Dr. Jörg Zimmermann
Sika Technology AG
Tüffenwies 16
CH-8048 Zürich
Schweiz

Dipl.-Ing. Saskia Nowak,
Dr.-Ing. Hans-Bertram Fischer
Bauhaus-Universität Weimar
Coudraystr. 11
D – 99423 Weimar
Deutschland

M.S. Garkavi, S.S. Shlenkina, E.A. Martynova, O.K. Melchaeva

ON THE CHOICE OF PLASTICIZERS FOR PLASTER BINDERS

Plaster binders and materials based on them are progressive building materials because of their simplicity, efficiency and low energy consumption of production. However, plaster binders have a high water demand, and their products are characterized by low water resistance, limited strength, and low frost-resistance.

Analysis of the works on improvement of the operational characteristics of plaster products shows that one of the methods of improvement of technical properties of plaster binders is the use of chemical additives, including plasticizers; which allow to modify various properties of plaster binders.

Plasticizing agents, including modern ones, mainly developed for cement systems do not manifest a high water reducing effect of plaster binder dispersions. Moreover, the presence of sulfonate group in molecules of plasticizers, and sometimes sulfates, leads to an acceleration of hardening.

Therefore, it has become absolutely necessary to develop a "ruler" of adapted plasticizers to the specific properties of plaster binders. This specificity is conditioned by simultaneous occurrence of hydrate and structure formation during solidification of these binders, as well as the predominance of point contacts in the structure of plaster stone [1]. In this paper, the effect of various nature plasticizers on the hardening of plaster binder has been considered.

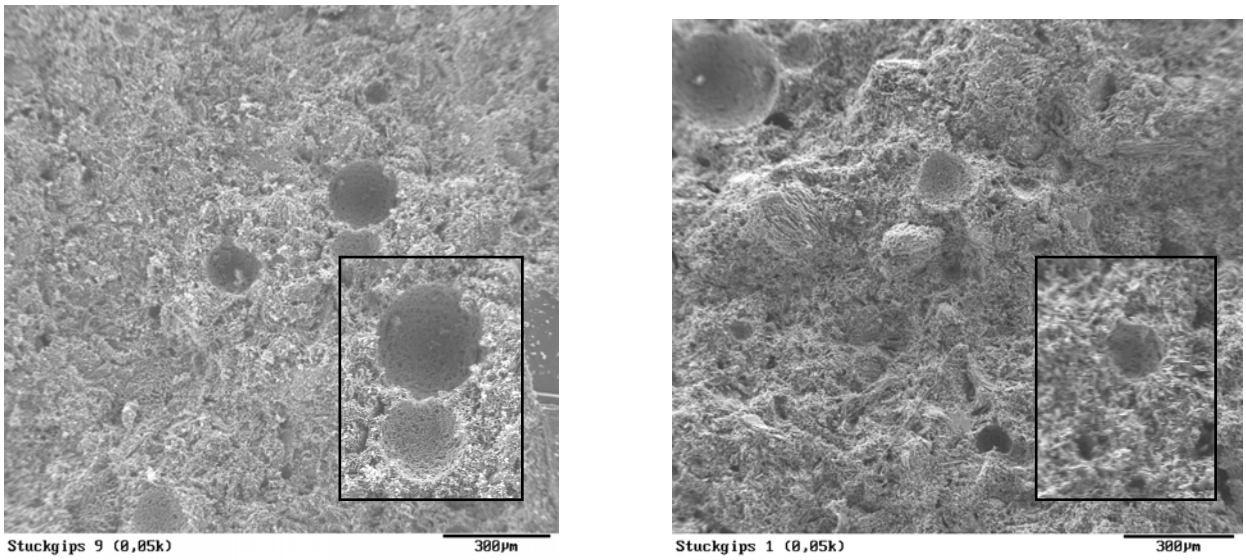
Superplasticizers based on sodium naphthalene formaldehyde (SNF) and sodium melamine formaldehyde (SMF) and hyperplasticizer based on polycarboxylate ether (PCE) have been used for research. All studies were conducted on plaster paste with constant water-plaster ratio (W/P = 0.56) and with the same content of additives (0.5% of the weight of binder). Plaster of brand G5 from Chelyabinsk factory «Bioplast» was used as binder.

Potentiometer and electrophysical methods which allow to obtain full information about the physical and chemical phenomena, that define the process under study, were used in research of hardening of plaster dispersions /1/.

As the performed studies showed in the system with the additive of PCE, the maximum energy of connection of moisture with the material is reached. It must be assumed that in the presence of polycarboxylate type of plasticizer the structure with pores and capillaries of small size, which

determines high binding energy between moisture and material is formed. This conclusion is consistent with the results of electron-microscopic research (Fig. 1).

a) b)



c) d)

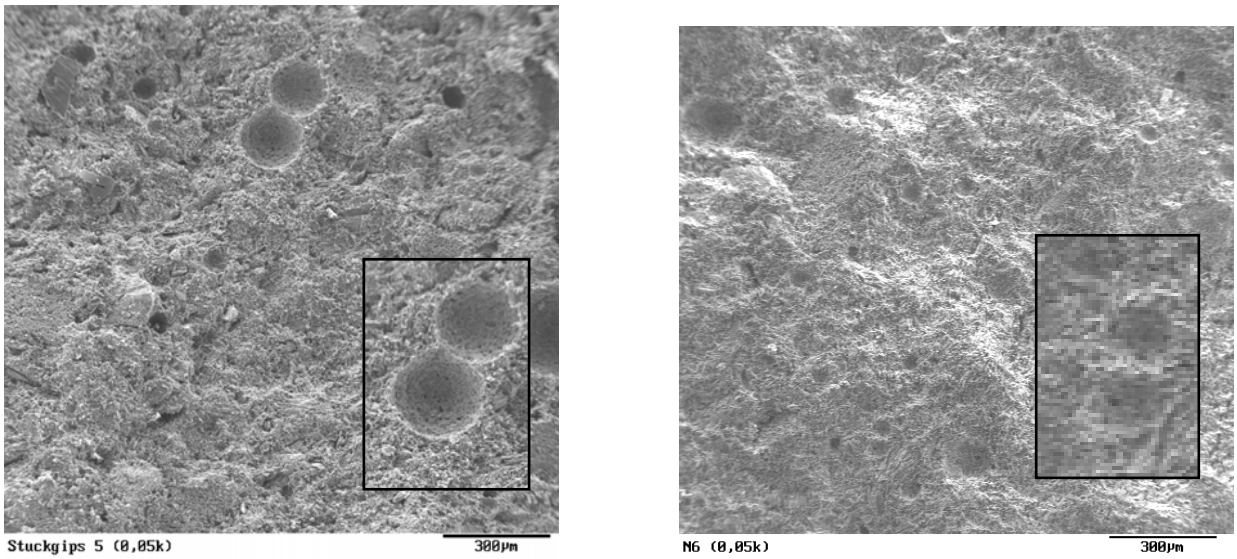


Fig. 1. Capillary-porous structure of plaster stone
a) without additives b) SNF; c) SMF; d) PCE.

It is consistent with the strength characteristics of plaster stone (Fig 2).

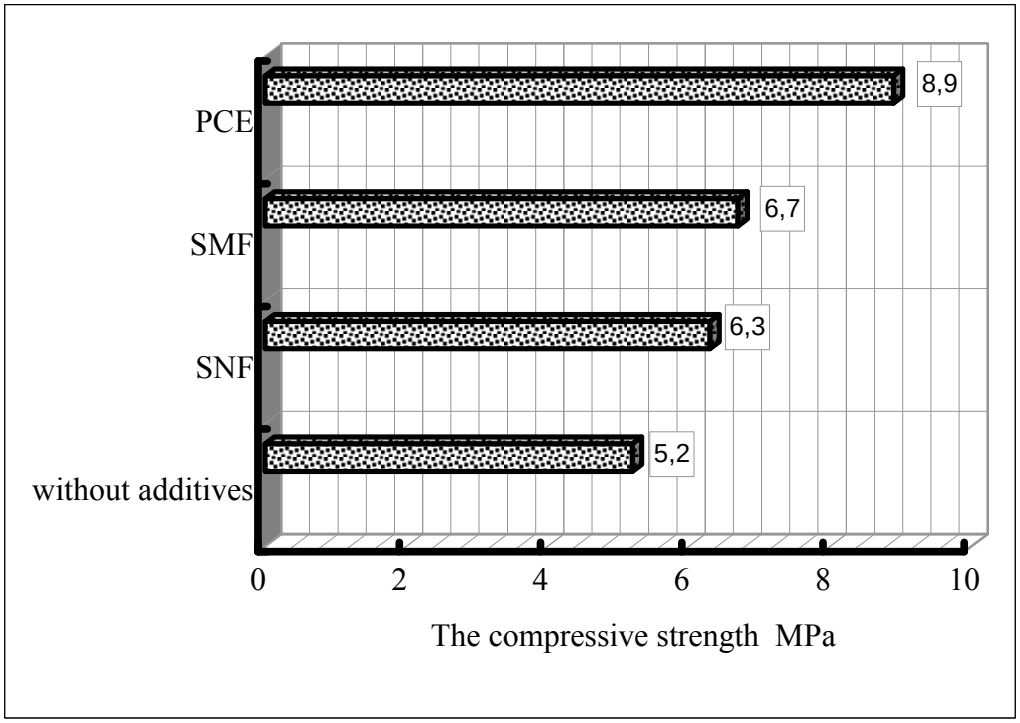


Fig. 2. The strength of plaster stone

As a consequence from findings, the maximum strength of stone is reached in the plaster system with PCE additive. Using superplasticizers of naphthalene formaldehyde (SNF) and melamine formaldehyde (SMF) types, the best results are achieved in the dispersion of the first plasticizer because of its chemical structure, although the differences in the characteristics of plaster stone are sufficiently small.

As it is known, the strength of artificial stone is defined as the strength of individual contact between particles and number of contacts per unit of fracture surface. The strength of the contact depends on the intensity of interaction between particles, while the number of contacts depends on the particle size. Weakening of force of molecular interaction between the particles, due to changes in the electrokinetic potential of their surface, additives of plasticizers, such as SNF and SMF, help their approaching and denser packing. The effect of PCE plasticizers is based on the totality of the electrostatic and steric factors, which is achieved through hydrophobic polyester side chains of the molecule of polycarboxylate ether. Therefore, their use in plaster dispersion creates the most favorable conditions for intensive interaction between particles and increase of strength of individual contacts.

Considerable part of hydrates are formed in the shape of particles of high dispersion, as a result of demonstration of the effect of adsorptive modification in the presence of plasticizers, it determines the formation of a large number of sufficiently strong point contacts /2/.

The findings correspond to the data of electrophysical studies of the process of hardening (Fig. 3). As a consequence from the above data, insertion of SNF and SMF plasticizers, which contain sulfonate group in their structure, in plaster dispersion, almost does not change the nature of hardening.

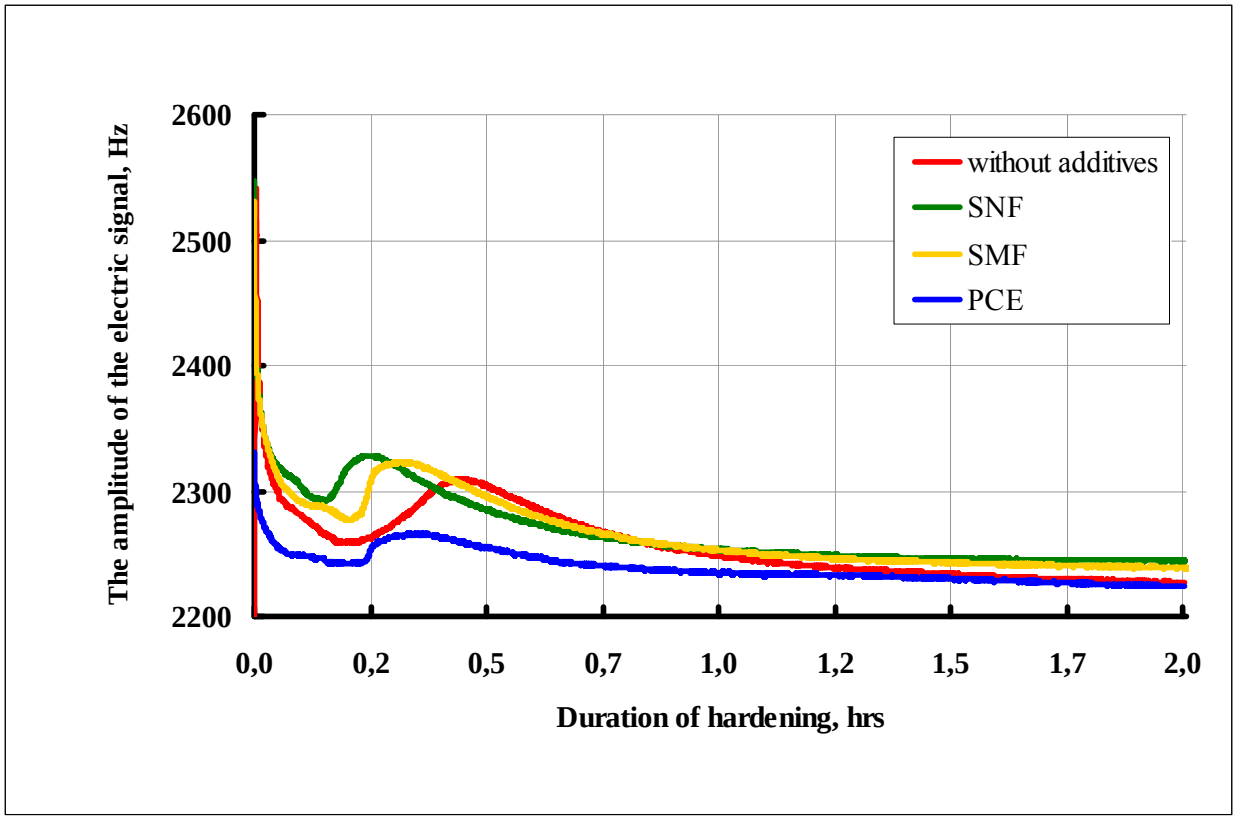


Fig. 3. Kinetics of changes in the electrical signal during solidification of plaster binder with plasticizers

In the process of hardening plaster dispersion with the additive of polycarboxylate plasticizer of PCE, the character of the curve changes of electrical signal is similar to analogous curve of the typical hardening cement systems /1/, which indicates the maximum restructuring of a new structure of plaster stone.

Thus, the studies have shown that the nature of the plasticizer significantly affects the hardening of plaster binder and strength characteristic of the formed stone.

It should be kept in mind that in the process of using of plasticizers in plaster dispersions, it is often pursued an aim to minimize the water content of the mixture and in ideal to have water-plaster ratio which correspond to the stoichiometry of hydration reaction of hemihydrate plaster. However, in the process of decrease of W/P, not only the kinetics may be changed but also the mechanism of hydration of the binder, which will have an effect on the structure of plaster stone

and its properties. Therefore, the development and use of plasticizers for plaster dispersions should be realized with account of their impact on the kinetics and mechanism of hardening.

It is necessary to consider the following points:

a) the magnitude and stability of pH of the dispersion of binders;

b) the effect of plasticizers on the morphology and particle size of gypsum (calcium sulfate dehydrate);

c) the character of plasticizer adsorption on particles of gypsum, which prevents its " leaching" in the process of operation of plaster materials and products;

d) the compatibility of plasticizers with functional additives and fillers including dry mixtures based on plaster binders.

This is only the main factors which should be taken into account. It will help in creation of plasticizing agents for plaster binders, which allow to achieve a necessary result and to obtain materials with the necessary construction and technical properties.

References

/1/ Garkavy M.S Thermodynamic analysis of structural transformations in binding systems. - Magnitogorsk: MSTU, 2005. - 243.

/2/ Korovyakov V.F Plaster binders and their use in construction // Russian Journal of Chemistry. - 2003. - T. XLVII, № 4. - P.18-25.

Authors:

Prof. Dr.Sc.(Eng.) Mihail Garkavi
Magnitogorsk State
Technical University,
Pr.Lenina,38
455000, Russia
mgarkavi@mail.ru

Eng. Olga Melchaeva
Magnitogorsk State
Technical University
Pr.Lenina, 38
455000, Russia

Dr.-Eng. Svetlana Schlenkina
Magnitogorsk State
Technical University,
Pr.Lenina,38
455000, Russia

Student Evgeniya Martynova
Magnitogorsk State
Technical University,
Pr.Lenina,38
455000, Russia

Flow and setting properties of plaster of Paris: from the laboratory to the production

R. Bourquin, P. Kuhn and D. Lootens
*Sika Technology AG; Zurich; Switzerland

Abstract

Gypsum boards are produced continuously by mixing a plaster with water and different additives, used to control process parameters (like flow and setting properties of the binder slurry) and final product properties. In order to reduce the density of the gypsum board, foam is added to the binder slurry. Total mixing process last less than 10s; the slurry then needs to flow quickly and take shape to fill the paper envelope before the slurry becomes too stiff. Then it should set as fast as possible to allow a fast production of the boards. This procedure involves three important aspects: (i) mix, (ii) flow and (iii) set. These properties, which are crucial parameters to control the continuous production of gypsum boards, are controlled by the addition of additives such as plasticizers, retarders and accelerators but also by process parameters: i.e. mixing intensity and temperature have a high influence on the plaster setting.
To control the fast kinetics of plaster hydration, simple tools such as a cutter or even our thumb are used. Below we show, that other technologies can be adapted to study quantitatively and continuously the impact of additives but also of process parameters on the flow and setting properties of plaster slurry. We present how these new tools allow a continuous characterisation of fresh properties of plaster slurry prepared either in the laboratory or in the production and how they can be used to make the scaling between the rapid laboratory tests and the continuous production of gypsum boards.

1 Introduction

Rheological properties such as viscosity and yield stress of fresh plaster but also setting time are crucial parameters to control the continuous production of plaster boards. Flow and setting properties of gypsum are adjusted by additives like plasticizers, retarders and accelerator but also by the process conditions. All formulations are prepared in the laboratory and later adapted to the production. Most of the energy of the formulation specialist is concentrated to find the adequate chemistry and concentration of the different components to follow the specification needed for the production of the gypsum boards. The final formulation should however been adapted by the production to fit the final desired specification. The problem of scaling of the formulation from the laboratory to the production is the issue of this paper.
As a first step, conventional laboratory methods to quantify the flow and setting properties are compared and quantified with tools such as rheometer, ultrasound and semi-adiabatic calorimeter. The continuous characterization of physical properties like shear modulus and temperature allow in a second step to study the effect of the plaster hydration but also a direct comparison between a plaster slurry prepared in the laboratory and in the production.

2 Material and methods

2.1 Products and sample preparation

Investigations were carried out using a commercially available plaster of Paris, produced by Knauf Gips KG. Used additives were fine ground gypsum as set-accelerator and a conventional naphthalene based fluidizer. Plaster powder is first mixed with the accelerator powder before being mixed with the water containing the plasticizer. In this protocol, 200g of gypsum are added to 140g of water so that the ratio of water to gypsum binder (expressed as W/G) is equal to 0.7. Powder is added to the water within 15s, and keeps at rest for 15s before being mixed 30s either with a wood stick, whisk, Kitchenaid or Heidolph mixer. The Hobart mixer can also be

used at different speed of 1, 2, 4, 6, 8 and 10 corresponding to a round per minute of 70, 105, 140, 175, 210 and 250 rpm. After mixing, the suspensions are poured in the different measuring cells either for semi-adiabatic, rheology or ultrasonic measurements.

2.2 Semi-adiabatic calorimetry

Semi adiabatic calorimetry was performed with a self-developed testing device composed of a temperature sensor and of a chamber made of an isolated Styrofoam box. 80g of a plaster slurry are poured in the calibrated semi-adiabatic cell. The temperature evolution of the sample minus the evolution of the room temperature is corrected as a function of the time. As the chamber box is a semi-adiabatic container, a part of the heat is dissipated with time due to thermal lost. The total heat induces by gram of gypsum binder *Q(t)* during its hydration can be approximated with the following expression:

$$Q(t) = \frac{\rho V C_p \left(T(t) - T_\infty(t)\right) + kA\int_o^t \left(T(t) - T_\infty(t)\right)dt}{Sa}$$

where $T_\infty(t)$ is the exterior temperature, $T(t)$ the instantaneous temperature of the sample, A the contact surface between sample cell and infinity, V the sample volume, C_p the calorific capacity of plaster, ρ the plaster volume fraction, k the thermal transfer of the box and S_a the sample weight.

Reproducibility measurements have been performed for a non accelerated plaster mix. The left graphic of Figure 1 represents the evolution of the temperature and the right graphic of the heat flow of 6 mixes as a function of the time. In that case, setting time can be characterized by the maximum temperature, which corresponds to the point where the heat loss is equal to the heat generated by the plaster slurry. Another criterion is the time needed to reach a temperature difference of 15K. With this definition and with a mix made at the speed 4 with the Kitchenaid, we find a setting time of 30 +/- 1.5min. This criterion can be used as all the temperature evolution can be rescaled into a master curve with a simple time shift: this time shift is proportional to the value that is taken from the time to reach the 15K.

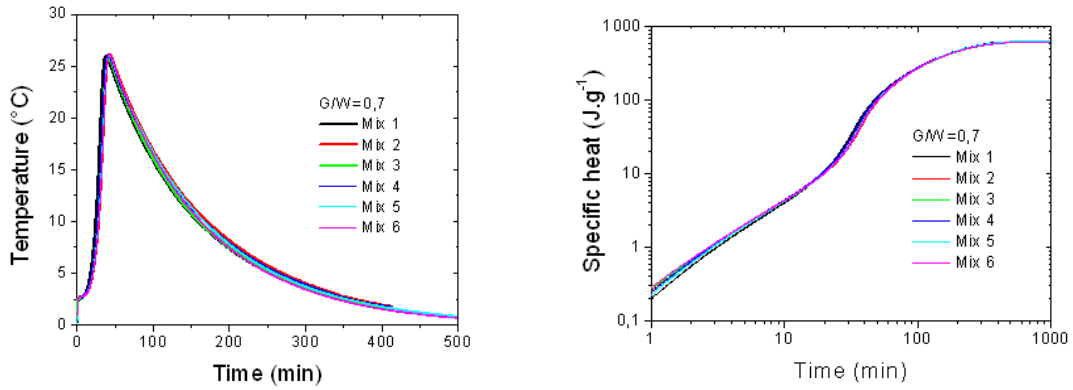


Figure 1. Temperature (left) and heat flux (right) evolution of plaster slurry(W/G = 0.7) over time,
six repetitions

2.3 Rheology

Rheological measurements were performed with an Anton Paar Physica MCR 301 rheometer with a plate/plate geometry of 10mm diameter. After mixing, a sample of the plaster slurry is poured between the plate/plate geometry of the rheometer. Continuous measurement of the complex modulus is performed in the elastic regime of the slurry at an imposed shear deformation of 0.005%. The plate/plate geometry can be used to measure a shear modulus of up

to 2.10^8Pa. An ultrasonic measurement performed with a non commercial instrument tailored at Sika Technology [1] has been used to follow the evolution of the shear modulus. Measurements made with the ultrasonic instruments are comparable to those obtained with the classical rheometer as shown in the graphic of Figure 2.

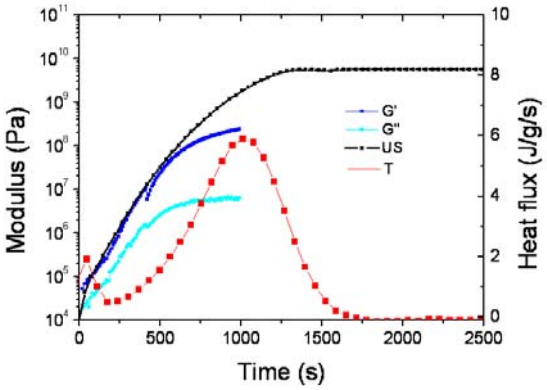


Figure 2. Temporal evolution of the shear modulus measured with a rheometer and the tailored ultrasonic instrument (left) and heat flux (right) of a plaster slurry (W/G = 0.7)

2.4 Gypsum board production process

The manufacture of gypsum boards is a continuous process which involves the process of mixing of the plaster powder with the accelerator, water with admixtures and pre-generated foam. The resulting foamed plaster slurry is then directly poured on a rolling carton layer as represented in the graphic of Figure 3. The slurry needs to spread on the full carton width in a limited time before the second layer of the carton covers the plaster slurry. This first step lasts about 10s depending on the length of the table and the speed of the board line. About one minute after mixing the side form of the board is set with 2 side panels. The gypsum board should then keep its final shape, which means that the plaster slurry should no more spray over its own weight after this operation. After about four minutes the continuous board is cut into the desired size of the final wallboards before they are transferred into the dryer to take out their excess water.

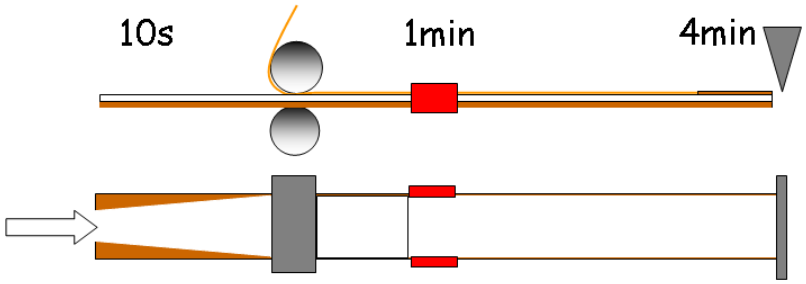


Figure 3. Schematic representation of the gypsum board setting line - side (top) and plan view (bottom)

3 From the laboratory to the production

3.1 Flow and setting properties quantification

The comparison between quantitative rheological measurements and conventional laboratory tests as (i) the slump flow, (ii) the knife-cut and (iii) the thumb pressure method represented in pictures are here presented.

Figure 4. Conventional plaster test methods: (i) slump test, (ii) knife-cut and (iii) thumb pressure method

The slump test, represented in the left picture of Figure 4, consists in measuring the spread of a slurry pouring from a cylindrical mould previously filled with plaster slurry after the mould is lifted. This test is related to one rheological parameter: the yield stress [2,3].
The second test, named knife-cut method consists in making rectilinearly cuts at regular intervals in the pure slurry using a knife. In that test, the cuts have to be spaced about 1cm. The initial setting is determined as the time at which the cut formed in the slurry is no longer closing over its entire length. This test is more complex then the slump test as the thixotropy has to be taken into account: when a cut is made in the slurry, the user is breaking reversible and irreversible contacts, by doing that the yield stress of the slurry is decreased so that the slurry can flow again under its own weight if the reached yield stress is low enough.
The third test consists in applying his thumb on the plaster cake with a pressure corresponding to a mass of about 5 kg. The final setting is defined as to the moment at which water comes no longer from the cake. In this test, the stress imposed in the cake is the ration of the force F (50N) by the surface of the thumb S (approx. 3cm^2). If we consider that the critical deformation γ_C at failure of the material is constant and about 0.01%, then we should be able to measure a modulus G_{Thumb} of:

$$G_{Thumb} = \frac{F}{S\gamma_C} = \frac{50}{3.10^{-4} * 10^{-4}} \approx 1{,}5.10^9 \text{ Pa}$$

This should be the case, if we are at the point of the beginning of the failure of the structure when the force is applied. In that case, the criterion is that we don't see water coming from the cake, which means that the measured modulus should be smaller than the calculated one.

In order to quantify these tests, the evolution of the shear modulus and the values of the slump spread, knife-cut and thumb pressure test result are recorded at the same time. The left and right graphics of Figure 5 represent respectively the evolution of the shear modulus and of the temperature over time of a plaster made with a W/G of 0.7 with 0.3% fluidizer. The slump spread can be compared to the shear modulus of the material [5] and is in that case in the range of 10^3 to 10^5Pa. The initial and final setting times detected by knife-cut and thumb pressure method are also represented in the two graphics of Figure 5. The corresponding shear modulus of both tests can be then determined as well of the corresponding temperature recorded in the semi-adiabatic boxes.

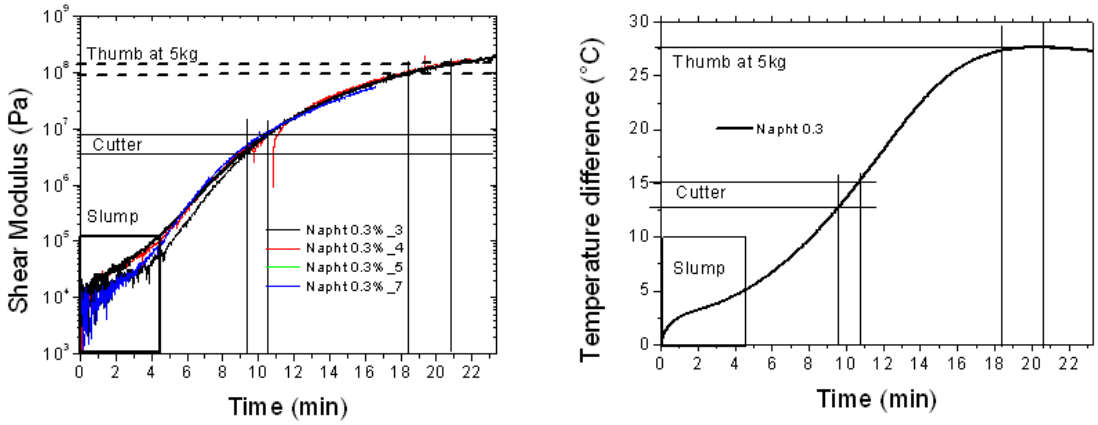


Figure 5. Temporal evolution of the shear modulus (left) and temperature evaluation of a plaster slurry (right) with W/G=0.7 and 0.3% of naphthalene. Slump, knife-cut, and thumb pressure test results are indicated in the graphics.

A shear modulus ranging from $5 \cdot 10^6$ to $9 \cdot 10^6$ is needed to avoid a spread of the plaster slurry when it is cut with a knife, while a shear modulus closed to the one calculated, of about $1\text{-}2 \cdot 10^9$Pa is needed to resist from the thumb pressure. The corresponding temperatures are only relevant for simple comparisons in the same conditions but allow a rapid and easy laboratory comparison for the manufacture of gypsum boards.

3.2 Production and laboratory comparisons

The comparison and "calibration" of the classical characterization techniques and the continuous monitoring of the physical properties of the plaster slurry allows a quantitative comparison between the mixes prepared in the laboratory and in the production. Measurements of the shear modulus and temperature evolution over time have been performed directly on plaster slurry at a wallboard production site of Knauf Gips KG. A typical formulation of plaster slurry has been prepared in the laboratory and the same measurements have been performed and compared with those obtained in the production. The left and right graphics of Figure 6 represent respectively the evolution of the shear modulus and of the temperature recorded in both laboratory and production. The evolution of the shear modulus is made in a log/log scales to facilitate the comparison.

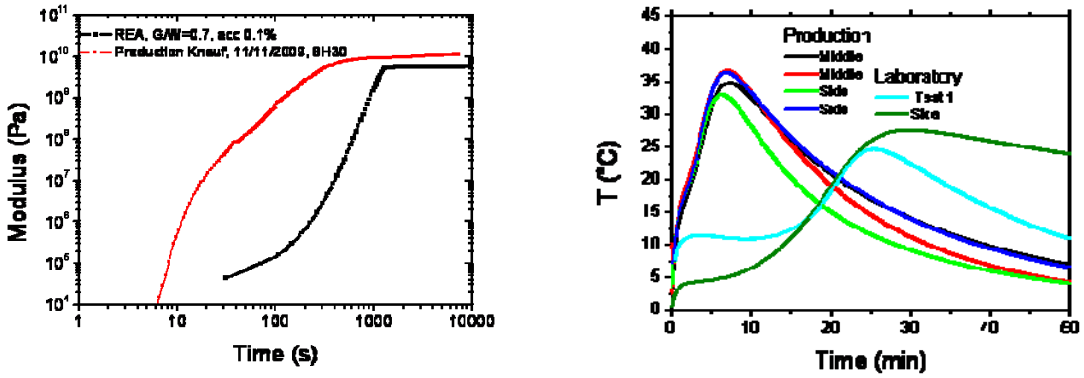


Figure 6. Left: Evolution of the shear modulus of plaster slurry at the gypsum board production line and of plaster slurry prepared in the laboratory. Right: Evolution of the temperature for the same mixes

A setting time difference of about a factor 10 is observed between production and laboratory. The initial setting is about 30s (with the 10s delay due to the time to poor the plaster slurry in the measuring cell) and more than 300s in the laboratory. This difference is observed with both temperature and shear modulus evolution. It comes first from the formulation as a higher concentration of accelerator is used in the production. The fast kinetics of production scale can not be adjusted in the laboratory as the operator would not be able to mix, pour in the slurry in

the cylinder and perform slump and initial setting test in less than 1minute! This is the main reason why a different formulation is used in the laboratory. The effect of the accelerator concentration is not the only reason of this difference: the effect of the process, mainly of the mixing procedure has also a significant impact on the setting time of plaster.

3.3 Effect of mixing on setting

The effect of mix type and duration on the setting time of plaster slurry has been tested with different mixers ranging from whisk, wood stick, but also Hobart type mixer used at different mixing speed. The evolution of the temperature difference developed after mixing is represented in the left graphic of Figure 7 for all the different mixing types.

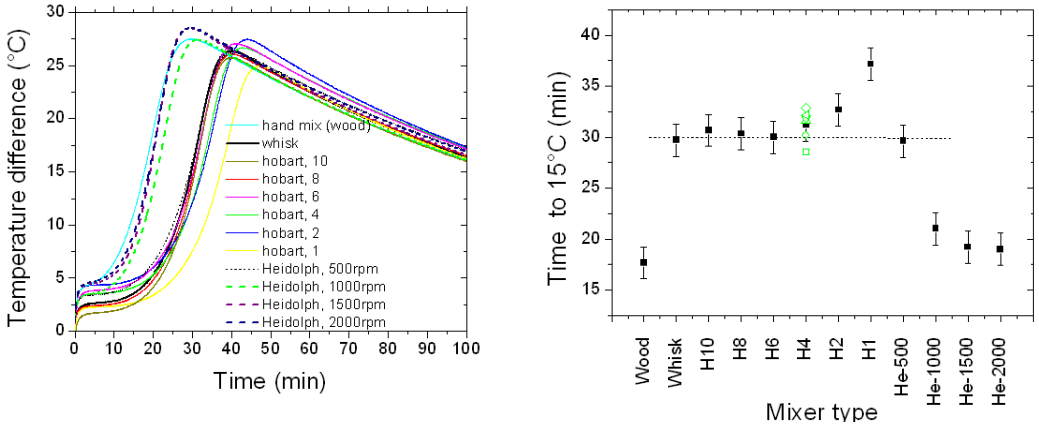


Figure 7. Left: Evolution of the temperature difference of a plaster slurry (W/G=0.7) as a function of the mix type when mixing 30s. Right: Time needed to reach 15K temperature difference, depending on the mixing type and intensity.

The variation of the hydration kinetic has been determined by mixing 6 times the same mix with the Kitchenaid mixer set at speed 4: In that case, a standard deviation of the hydration of about -/+ 1.5min were found. This standard deviation has been used as error bar for all measurements. The time to reach a temperature difference of 15K is taken as parameter for initial setting time as described in part 3.1. The evolution of this time as a function of the mix procedure is represented in the right graphic of Figure 7. The wood stick has a huge accelerating influence on the hydration kinetic of the plaster. This can not be due to the mixing process itself as the energy delivered during mixing with a wood stick is rather low compared to the one delivered by the whisk or the robot mixer. Instead, it can be assumed that the wood surface acts as a nucleation surface which accelerates the plaster hydration process. In all other mixing cases, the mix speed or type (hand or robot) have an influence on the kinetic of plaster hydration. These results demonstrate that, in the exception of the wood stick which should not be used to characterize a hydration kinetic of gypsum binder, hand whisk or robot mixer (like Hobart) can have a similar influence on the kinetic of hydration if used in a defined speed range.
In order to quantify the effect of the mix speed on the initial setting, the evolution of the time to reach a temperature difference of 15K has been represented as a function of the motor speed in the graphic of Figure 8. The setting time is linearly decreasing with the motor speed until a plateau at which the mix intensity has no further impact on the acceleration of the hydration.

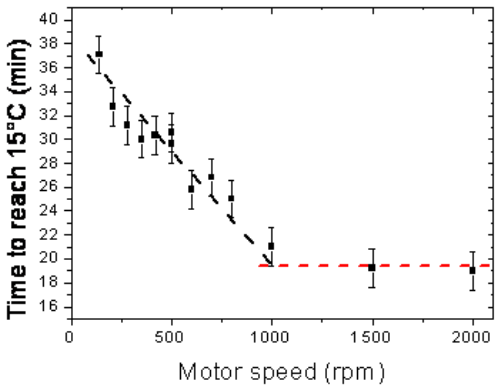


Figure 8. Evolution of the setting time as a function of the mixing speed. Measurements were performed with different types of mixers.

The influence of mixing time has been studied with the robot mixer. In these experiment series, plaster is mixed different times at speed 4 (H4). The evolution of the temperature difference is shown in the left graphic of Figure 9. The corresponding time to reach a temperature difference of 15K is shown in the right graphic of Figure 9.

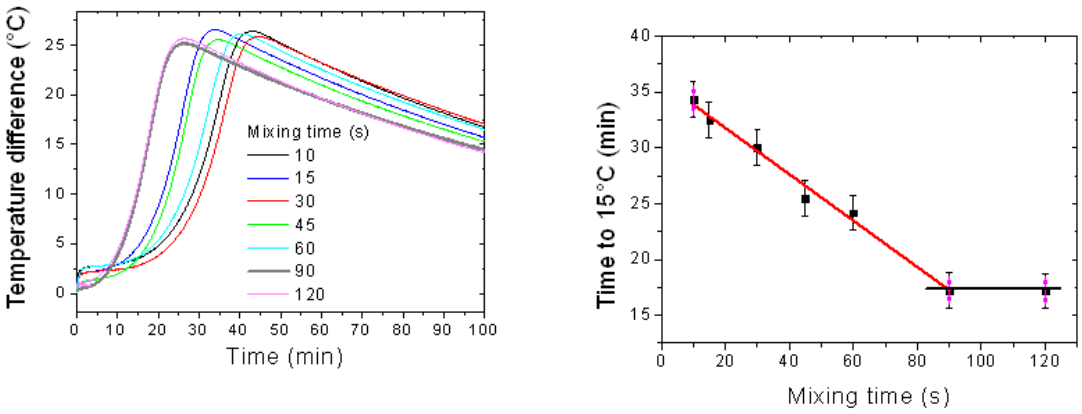


Figure 9. Left: Evolution of the temperature difference during gypsum hydration with a W/G=0.7 without accelerator and as a function of the mixing time. Right: Evolution of the time to reach 15K as a function of the mixing time.

Again, the setting time of the plaster is accelerated with the mix intensity, which is this time not increased with the motor speed but with the time of mixing. The longer the mixing is, the faster the hydration will be and this with an almost linear relation as can be seen at the left graphic of Figure 9. This involves that the mixing time is a very important parameter for the control of the hydration kinetic of the gypsum binder. A laboratory mix of 30s will not have the same impact than a mix of 10s at high speed during wallboard production!
In the early ages, just after mixing, needle-like gypsum crystals are formed: the introduction of nucleation centres, as the accelerator, increases the rate of the needle formation responsible for setting and strength development of the plaster slurry. The mixing process has a strong impact on the size distribution of the solid particles [6]. The number of nuclei and the overall available surface induce the acceleration of hydration.

4 Conclusion

A quantitative analysis of the evolution of the rheological and mechanical properties of plaster slurries have been made by comparing classical techniques with quantitative and continuous instruments. The rheological properties of the plaster slurry has been followed from the early ages until its hard state with classical laboratory tests as (i) slump test, (ii) knife-cut (iii) and

thumb pressure method, but also with quantitative calibrated tools like (iv) a rheometer, (v) a semi-adiabatic calorimeter or (vi) an ultrasound testing device. The first category of tools usually used as standard industrial tests can be quantitatively classified either with a rheometer or with the ultrasound attenuation. True physical parameters as the shear modulus can bee used to determine the initial and final setting time corresponding to the needs and expectations of the wallboard production process. The possibility to follow continuously the mechanical evolution of the plaster slurry from it mix to its final setting allows understanding and quantifying the effect of the mixing process on the setting properties of the medium. Both mixing intensity parameters, duration and mixing speed, have an impact on the size distribution of the suspended particles, reducing their size until a certain plateau. The reduction of the size involves an increase of the total surface in contact of the water but also of the available nucleation sites which has a direct accelerating effect on the beta-hemihydrate hydration. Understanding the effect of all mixing process parameters allows a successful transfer of laboratory test results into industrial production scale. Other effects, as the curing temperature but also other mix-design components such as foam, can now be investigated more precisely directly in the laboratory to allow a better match and scaling between the laboratory and the production.

References

[1] D. Lootens , A. Brühwiler and M. Schmid. Entwicklung eines mobilen industriellen Ultraschall Handmessgerätes. Megalink, 3.09. 14-16. 2009

[2] A. Bouvet, Elhem Ghorbel and R. Bennacer. The mini-conical slump flow test: Analysis and numerical study. Cement and concrete research, 40, 1517-1523. 2010

[3] J. Murata. Flow and deformation of fresh concrete. Materials and Structures, Vol. 17(98), (1984) 117-129

[4] D. Lootens , P. Jousset, L.Martinie, N. Roussel and R. Flatt Yield stress during setting of cement pastes from penetrations tests. Cement and concrete research 39. 401-408. 2009

[5] F. Mahaut, X. Chateau, P. Coussot, G. Ovarlez Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particules in yield stress fluids. Journal of Rheology, 52 (1), 287-313, 2008

[6] S. Schneider. Rheologische Untersuchungen im System der Calciumsulfate.Dissertation, 2010

M. Hartmann, H.-B. Fischer, M. Bräu

Untersuchungen zum Einfluss von K_2SO_4 auf die Auflösung von $CaSO_4 \cdot ½\ H_2O$ sowie die Prozesse Keimbildung und Kristallwachstum von $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$

Einleitung

Kaliumsulfat ist ein häufig verwendeter Beschleuniger für die Hydratation von Calciumsulfatbaustoffen und Grundlage zahlreicher Untersuchungen. Die Aussagen beziehen sich jedoch stets nur auf bestimmte Teilprozesse der Hydratation oder das ausgebildete Gefüge und sind zum Teil widersprüchlich. Ziel der vorliegenden Veröffentlichung ist es daher, die Auswirkung von K_2SO_4 auf die verschiedenen Phasen der Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat systematisch zu untersuchen. Dabei erfolgt eine gesonderte Betrachtung von Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates sowie Kristallkeimbildung und Kristallwachstum des Dihydrates.

1 Stand der Forschung

Über die Einordnung des Beschleunigers Kaliumsulfat herrscht im Allgemeinen Einigkeit. FISCHER, H.-B., WERNER (1994) teilen Beschleuniger entsprechend ihrer Wirkungsweisen in zwei Gruppen ein. Dabei wird unterschieden zwischen Beschleunigung durch das vorzeitige Einsetzen des Abbindens, wie z.B. unter Zugabe von Dihydratkeimen, und Beschleunigung durch Intensitätssteigerung des Prozesses. Legt man diese Unterscheidung zu Grunde, so lässt sich Kaliumsulfat in die Gruppe der Beschleuniger einordnen, die ihre Wirkung durch eine Intensitätssteigerung des Prozesses hervorrufen. Bestätigt wird diese Aussage von LUDWIG, SINGH (1978), SOLBERG, HANSEN (2001) und MÜLLER (2007). Diese verdeutlichen am Verlauf der hydratationsbedingten Wärmefreisetzung, wie die Zugabe von fein gemahlenem Dihydrat das Maximum zu früheren Zeiten verschiebt, ohne dabei dessen Höhe zu verändern. Im Gegensatz dazu wird gezeigt, wie die Zugabe von K_2SO_4 neben der zeitlichen Verschiebung des Wärmeratenmaximums auch eine Erhöhung dessen verursacht, d.h. es kommt zu einer Steigerung der Reaktionsintensität.

Eine weitere Einteilung erfolgt in fremdionige und gleichionige Zusätze, wobei K_2SO_4 aufgrund seiner Sulfatgruppe für Calciumsulfate als gleichioniger Zusatz gilt. Hierbei verhält sich das System Calciumsulfat jedoch divergent zu anderen Salzen. Zur Veranschaulichung erfolgt die nähere Erläuterung der Problematik daher am konkreten Beispiel im Kapitel 3.1.

Ebenfalls als unumstritten gilt die starke Beschleunigungswirkung des Salzes K_2SO_4, die nach LEWRY, WILLIAMS (1994) bis zu einer Zugabemenge von 2,0 M% mit steigender Konzentration zunimmt und sich darüber hinaus kaum noch erhöht.

Anders verhält es sich mit der Ursache für dieses Beschleunigungsverhalten. RIDGE, BERETKA (1969) und CHATTERJI, KAPSE (1963) verweisen auf eine Erhöhung der Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates als Ursache für die Beschleunigung. Verschiedene Autoren, darunter LEWRY, WILLIAMS (1994) und SOLBERG, HANSEN (2001), beschreiben einen Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit der Dihydratkristalle unter K_2SO_4 Einfluss. Die Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit vollzieht sich sowohl in Richtung der Fläche (001) als auch rechtwinklig zur Nadelachse und erklärt somit die Bildung gröberer Dihydratkristalle [Lewry, WILLIAMS (1994), SINGH, MIDDENDORF (2007)].

2 Arbeitsmethoden

Die präsentierten Ergebnisse basieren überwiegend auf speziell angepassten Untersuchungen. Aus diesem Grund erfolgen die Erläuterungen zu Versuchsdurchführung und Ausgangsmaterial nicht gesondert, sondern im jeweiligen Kapitel.

3 Untersuchungen und Ergebnisse

3.1 Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in den ersten Sekunden von den Parametern Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrats bestimmt, da diese die anfängliche Übersättigung beeinflussen. Darüber hinaus wirken sich die beiden Parameter auf die im weiteren Verlauf anstehende Übersättigung aus, bzw. auf die zur Dihydratbildung benötigte Nachlieferung von Calcium- und Sulfationen.

Löslichkeit

Die Löslichkeit von Dihydrat und Halbhydrat in einer definierten Kaliumsulfatlösung kann sowohl experimentell als auch mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen ermittelt werden. Vorangegangene Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden [HARTMANN ET AL. (2010)]. Die vorgestellten Daten resultieren auf Berechnungen des geochemischen Computerprogramms PHREEQC, unter Verwendung der Datenbank pitzer.dat. Als Eingangsparameter dienen die jeweilige Gleichgewichtsphase des Calciumsulfates sowie die flüssige Phase, welche durch die Konzentrationen von K^+ und SO_4^{2-} bestimmt ist, und sich aus der Zugabemenge von K_2SO_4 ergibt.

Die aus der Simulation resultierenden Ionenkonzentrationen lassen sich rechnerisch, unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten, in ein Ionenprodukt überführen [ENGEL, REID (2006), BELLMANN (2005)]. Die Bezeichnung Ionenprodukt wird für das Halbhydrat beibehalten, da hierfür ein theoretisches Gleichgewicht angenommen werden kann. Hierbei handelt es sich um eine Modellvorstellung, da ein Gleichgewicht aufgrund der nahezu sofort einsetzenden Dihydratbildung praktisch nie erreicht werden kann.

Abbildung 1 veranschaulicht den Verlauf der Konzentrationen von Ca^{2+} und SO_4^{2-} unter Annahme des Gleichgewichtes der Phase Halbhydrat. Das resultierende Ionenprodukt, dargestellt als gestrichelte Linie, ist im Diagramm der rechten Achse zugeordnet. Dabei zeichnet sich ein Anstieg des Ionenproduktes mit zunehmender Konzentration an K_2SO_4 ab. Dieser Anstieg lässt sich für Dihydrat und Halbhydrat sowohl von den experimentell ermittelten als auch von rechnerisch bestimmten Konzentrationen ableiten und gilt gleichfalls unter Vernachlässigung oder Berücksichtigung der Aktivitäten.

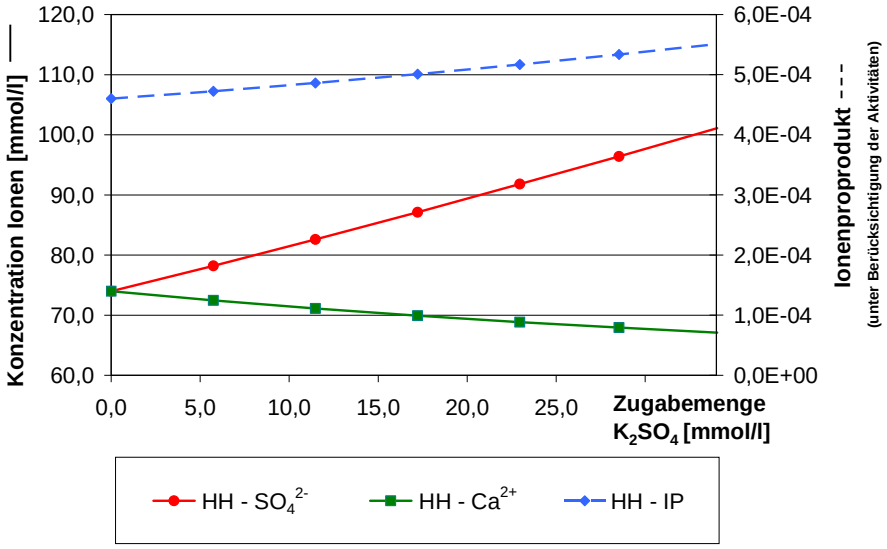


Abbildung 1 Gleichgewichtskonzentration Ca^{2+} und SO_4^{2} sowie Ionenprodukt des Halbhydrates in Abhängigkeit der K_2SO_4-Konzentration (Ionenprodukt unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten)

Anhand der Konzentrationen in Abbildung 1 soll der Zusammenhang zwischen der Zugabe von K_2SO_4 und dem Anstieg des Ionenproduktes verdeutlicht werden. Eine in Bezug auf Halbhydrat gesättigte Lösung enthält 73,98 mmol/l Ca^{2+} sowie 73,98 mmol/l SO_4^{2-}. Entsprechend Formel 1 beträgt das zugehörige Löslichkeitsprodukt (K_L) 5473,04 mmol/l. Da das Löslichkeitsprodukt eine Konstante ist, muss sich dieser Wert auch nach Zugabe von K_2SO_4 wieder einstellen.

Diese Aussage lässt sich anhand von Formel 2 ausdrücken, in der (c) für die Ca^{2+} bzw. SO_4^{2-}-Konzentration steht (73,98 mmol/l). Dabei wird die Gleichgewichtskonzentration des Sulfats um die Zugabemenge (z) vermehrt und um einen, basierend auf dem oben beschriebenen Sachverhalt, zu ermittelnden Betrag (y) vermindert. Um den gleichen Betrag (y) vermindert sich auch die Ionenkonzentration des Calciums.

$$K_L = c[Ca^{2+}] * c[SO_4^{2-}] = c[Ca^{2+}]^2 = (73{,}98\,mmol/l)^2 = 5473{,}04\,mmol/l \quad \textbf{Formel 1}$$

$$K_L = \underbrace{(c[Ca^{2+}] - y)}_{Ca_2^{+}} * \underbrace{(c[SO_4^{2-}] + z - y)}_{SO_4^{2-}} = 5473{,}04\,mmol/l \quad \textbf{Formel 2}$$

Für die Zugabe einer Kaliumsulfatlösung mit einer Sulfationenkonzentration von beispielsweise 22,95 mmol/l (z) ergibt sich, durch Lösen der quadratischen Gleichung, für y ein Wert von 10,59 mmol/l. Dementsprechend müssten die Ionenkonzentrationen nach Kaliumsulfatzugabe theoretisch folgende Werte annehmen: SO_4^{2-}: 86,33 mmol/l, Ca^{2+}: 63,39 mmol/l. Die tatsächlich experimentell und auch auf Basis von PHREEQC ermittelten Konzentrationen betragen für SO_4^{2-} 91,82 mmol/l und für Ca^{2+} 68,83 mmol/l (vgl. Abbildung 1). Diese Konzentrationen liegen ca. 5,5 mmol/l über den erwarteten Beträgen und sind somit Nachweis einer Löslichkeitserhöhung des Calciumsulfathalbhydrates in Anwesenheit von Kaliumsulfat. Bei der hier ausführlich betrachteten Konzentration von 22,95 mmol/l Kaliumsulfat ergibt sich somit eine Löslichkeitserhöhung (bezogen auf das Ionenprodukt) von ca. 15 %.

Entsprechend den Le Chatelierschen Gesetzmäßigkeiten verursacht die Konzentrationserhöhung eines bereits in der gesättigten Lösung vorhandenen Ions die Verringerung der Konzentration des zweiten systemeigenen Ions. Das heißt, bei Zugabe entsprechender Salzlösungen wird das Produkt der Ionenkonzentrationen größer als das Löslichkeitsprodukt, und es kommt zur Bildung eines Niederschlags. Demnach muss sich die Menge des unter diesen Bedingungen in Lösung gehenden Calciumsulfates zwangsläufig verringern, wenn sich die Konzentration der Ca- oder SO_4-Ionen in der Lösung erhöht. [BINNEWIES ET AL. (2004), LAUTENSCHLÄGER ET AL. (2005)].

Die Bildung eines schwerer löslichen Komplexsalzes, z.B. Syngenit, könnte solch eine Erhöhung der Löslichkeit erklären. Weiterführende thermodynamische Berechnungen schließen jedoch eine Komplexbildung für die verwendeten Konzentrationen aus. Unberücksichtigt bleiben kann ebenfalls ein Einfluss des pH-Wertes, da Kaliumsulfat diesen kaum verändert.

Eine Aussage zur Ursache des erhöhten Ionenproduktes in Abbildung 1, welches zunächst widersprüchlich erscheint, findet sich bei D'ANS (1933). Da der Dampfdruck verdünnter Calciumsulfatlösungen nahezu den des Wassers erreicht, zeigt die Dampfdruckerniedrigung infolge der Salzzugabe (K_2SO_4) eine starke Wirkung. Die Löslichkeit des ursprünglichen Ausfällungsproduktes wird durch das hinzukommende Salz nicht vermindert, wie dies für andere Systeme der Fall ist. Das bedeutet, durch die Zugabe von K_2SO_4 erhöht sich der Dampfdruck der Lösung, wodurch weniger Druck auf die Oberfläche der Kristalle ausgeübt wird. Ein Aufbrechen des Kristallgitters sowie ein Herauslösen der Ionen benötigen folglich weniger Energie und die Löslichkeit des Stoffes steigt.

In Abbildung 2 sind die Ionenprodukte bezüglich des Halbhydrats sowie des Dihydrates in Abhängigkeit der K_2SO_4-Konzentration dargestellt. Während das Ionenprodukt der in Bezug auf Halbhydrat gesättigten Lösung mit erhöhter K_2SO_4-Zugabe deutlich zunimmt, steigt die Kurve für die gesättigte Dihydratlösung nur wenig an.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Zugabe von K_2SO_4 zur Calciumsulfatlösung das Ionenprodukt der Lösung erhöht. Diese Erhöhung ist für Halbhydrat besonders groß, wodurch die Differenz zwischen der Halbhydrat- und der Dihydratlöslichkeit steigt. Die Differenz wirkt maßgeblich als Triebkraft der Reaktion [HUMMEL 2009]. Folglich liefert der Anstieg des Ionenproduktes in der Halbhydratlösung einen wesentlichen Beitrag zur Beschleunigungswirkung des Kaliumsulfates. Diese Feststellung untermauert den bereits von BUDNIKOFF (1928) dargestellten Zusammenhang zwischen Beschleunigung und erhöhter Löslichkeit.

Wird Abbildung 1 vom energetischen Standpunkt betrachtet, lässt sich eine weitere Schlussfolgerung ziehen. Mit steigender Differenz des Ionenproduktes von Halbhydrat und Dihydrat erhöht sich die Übersättigung der Lösung bezüglich Dihydrat, was eine geringere kritische Keimgröße zur Folge hat MATZ (1969). Die Bildung eines Keimes mit kleinerem Radius benötigt einen geringeren Energieaufwand, d.h. die Keimbildungsgeschwindigkeit und somit die gesamte Reaktion wird beschleunigt. Diese verstärkte Keimbildung führt zu einer Vielzahl an Keimen, die sich im Wachsen gegenseitig behindern. Die Folge sind kleinere, prismatisch-tafelige Kristalle [HÜNGER, HENNING (1988)].

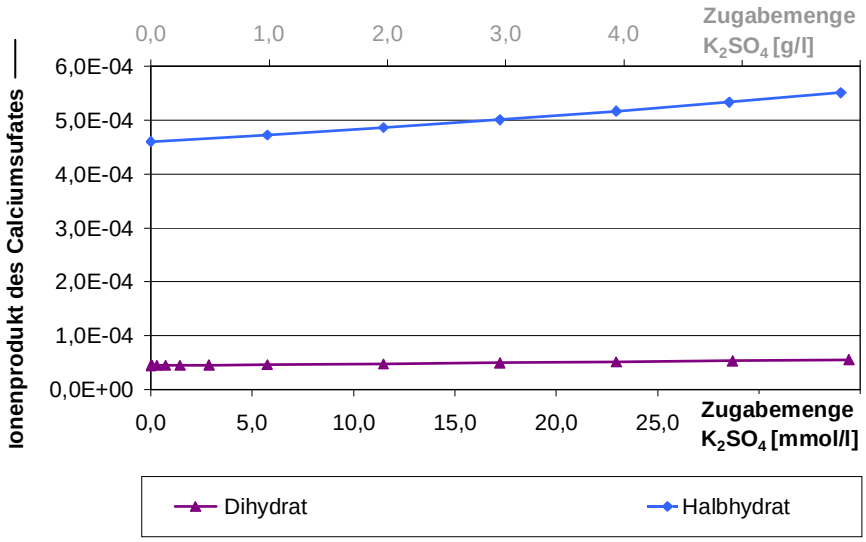


Abbildung 2 Ionenprodukt Halbhydrat und Dihydrat in Abhängigkeit der K_2SO_4 Konzentration (Ca^{2+} und SO_4^{2} unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten)

Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates

Die Charakterisierung des Lösungsprozesses basiert auf Laborexperimenten. Dabei wird in einem auf 25 °C temperierten Wasserbad zunächst eine Lösung aus deionisiertem Wasser und K_2SO_4 vorgelegt. Während ein Magnetrührer die Lösung stetig homogenisiert, erfolgen das Einstreuen des Halbhydrats sowie die Probenentnahme mittels Spritze und Filter zu festgelegten Zeitpunkten. Bei dem Ausgangsmaterial handelt es sich um ein ungemahlenes Alphahalbhydrat aus REA-Gips, mit einer geringeren Auflösungsgeschwindigkeit, im Vergleich zu Stuckgips. Die Konzentration an Ca^{2+} und SO_4^{2-} liegt entsprechend dem Wasser/Feststoffverhältnis von 1000 etwa 50 % unterhalb der Gleichgewichtskonzentration für Dihydrat, wodurch eine Ausfällung ausgeschlossen wird. Das sofortige Filtern verhindert, dass gröbere und noch ungelöste Halbhydratpartikel ins Zentrifugenröhrchen gelangen und nachträglich auflösen. Die so gewonnene Lösung kann mittels optischen Atomemissionsspektrometers mit Plasmaanregung (ICP) hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht werden.

Die analysierte Ionenkonzentration lässt sich rechnerisch, unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten, im Sinne eines Ionenproduktes überführen [ENGEL, REID (2006), BELLMANN (2005)]. Da sich ein Ionenprodukt definitionsgemäß auf einen Gleichgewichtszustand bezieht, die Werte in Abbildung 3 jedoch den temporären Zustand zum Zeitpunkt der Probenahme beschreiben, wird der Parameter „zeitpunktbezogenes Ionenprodukt“ eingeführt. Der Anstieg dieses zeitpunktbezogenen Ionenproduktes (Abbildung 3) ist in Abhängigkeit des Entnahmezeitpunktes dargestellt. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Zugabemenge an Kaliumsulfat das Ionenprodukt ansteigt, folglich also die Lösungsgeschwindigkeit erhöht wird.

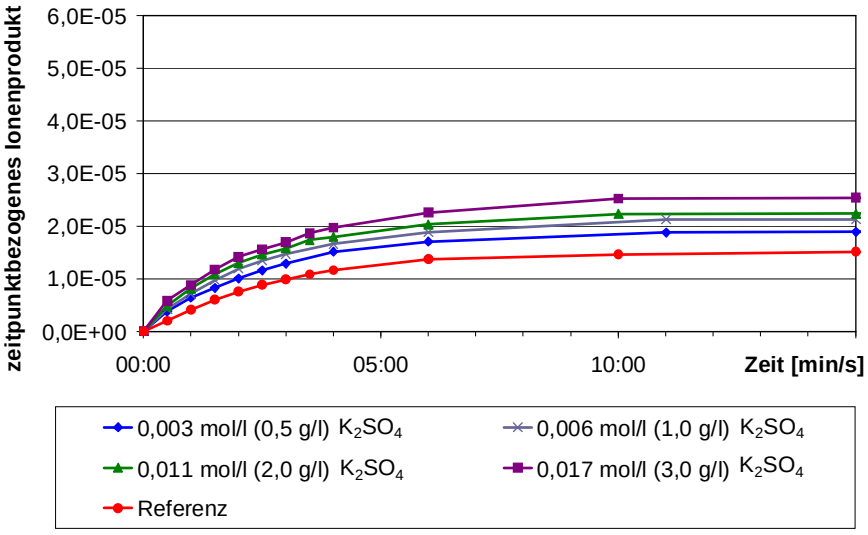


Abbildung 3 Lösungsgeschwindigkeit α-HH als Verlauf des zeitpunktbezogenen Ionenproduktes ($[Ca^{2+}] * [SO_4^{2}]$ unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sowohl die Löslichkeit als auch die Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates durch Kaliumsulfatzugabe ansteigen. Beide Veränderungen sind als Ursache für die beschleunigte Wirkung auf die Hydratation des Halbhydrats zu sehen.

3.2 Keimbildung und Kristallwachstum

Wie bereits im Zusammenhang mit Übersättigung thematisiert, sind Keimbildungsgeschwindigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit von größter Bedeutung für die Größe der Kristalle, da diese maßgeblich durch das Verhältnis dieser beiden Parameter bestimmt werden [MANN (1965)]. Überwiegt die Keimbildungsgeschwindigkeit, entsteht ein feinkristallines Gefüge, da viele Keime zur Verfügung stehen, an denen das Wachstum stattfinden kann. Sind im Gegensatz dazu nur wenige Keime vorhanden, die auf Grund der hohen Kristallisationsgeschwindigkeit sehr schnell wachsen, entstehen grobe Kristalle. Dies ist z.B. für die Festigkeit des Erhärtungsproduktes von enormer Bedeutung. Unter Annahme der gleichen Gesamtporosität führen kleinere Kristalle und somit kleinere Poren aufgrund der größeren Anzahl an Kontaktpunkten zu höherer Festigkeit [AMATHIEU, BOISTELLE (1986)].

Vor dem Kristallwachstum muss zunächst Keimbildung stattfinden. Keime sind sehr kleine Kristallindividuen, die im betrachteten System entweder aus dem Vorrat der Übersättigung (Lösungskristallisation) entstehen, vorgelegt werden (Impfkristalle) oder sich durch Abrieb anderer Kristalle bilden (sekundäre Keimbildung) [MATZ (1969)]. Im weiteren Prozess verlaufen Keimbildung und Kristallwachstum nebeneinander, was für die getrennte Betrachtung der beiden Prozesse unterbunden werden muss. Dies wird im Falle der Keimbildung durch Vermeidung zu hoher Übersättigungen und für das Kristallwachstum durch das Vorlegen von Impfkristallen gewährleistet.

Keimbildung

Für die Messung des Zeitpunktes der beginnenden Keimbildung stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Dabei ist die Zeit, bis der erste Keim detektiert wird, stark von der Messmethode abhängig [ALIMI ET AL. (2009)]. Für Suspensionen ohne Einfluss von Zusatzmittel oder unter Zusatz von Additiven mit geringem Fremdioneneintrag (z.B. Zitronensäure) stellt die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ein geeignetes Mittel zur Messung von Konzentrationsänderungen dar [FISCHER ET AL. (2009), SCHNEIDER (2010)]. Die Beschleunigungswirkung von K_2SO_4 lässt sich grundsätzlich ebenfalls mittels Konduktometrie darstellen, die Ergebnisse enthalten jedoch den nicht exakt definierbaren Einfluss der Aktivitätsänderungen. Die durch das K_2SO_4 eingebrachten Fremdionen haben, sofern sie keine schwerer löslichen Komplexsalze bilden, einen konstanten Einfluss auf die Ionenstärke. Im Verlauf der Reaktion verändern sich allerdings die Übersättigungsverhältnisse, dadurch variiert die Ionenstärke und in Folge dessen der Aktivitätskoeffizient für die eingebrachten Fremdionen.

Eine weitere Möglichkeit, den Zeitpunkt der beginnenden Keimbildung zu bestimmen, bietet die Trübungsmessung. Dazu wird ein gebündelter Lichtstrahl durch die flüssige Suspension geleitet, welcher an ungelösten Stoffen gestreut wird. Mit steigender Anzahl und Größe der suspendierten Teilchen, d.h. mit zunehmender Trübung der Flüssigkeit, wird mehr Licht adsorbiert (Adsorbtion) und die hindurchgeleitete Strahlung (Transmission) verringert sich. Bei Kenntnis der Wellenlänge der Mess-Strahlung kann die Transmisson einer Partikelgröße zugeordnet werden. Das verwendete Trübungsmessgerät Specord der Firma Analytic Jena erfasst durch seinen mit UV-Lampe erweiterten Wellenbereich Partikel von 190 nm bis 1100 nm. Der Darstellung des zeitlichen Verlaufes liegt eine Partikelgröße von 230 nm zugrunde. In diesem Bereich lässt sich die Bildung der ersten Dihydratkeime frühzeitig und mit einer ausreichenden Genauigkeit detektieren.

Die Trübungsmessung eignet sich zur Bestimmung der Keimbildung, sofern die Ergebnisse nicht signifikant durch die Bildung von Komplexsalzen verfälscht werden. Die thermodynamischen Berechnungen verweisen zwar, unter Annahme einer in Bezug auf Halbhydrat gesättigten Lösung, auf eine negative Bildungswahrscheinlichkeit aller in Frage kommender Komplexsalze. Dennoch handelt es sich dabei um theoretische Betrachtungen, eine lokal erhöhte Ionenkonzentration im Bereich der Halbhydratoberfläche kann im praktischen System nicht ausgeschlossen werden. Der Einfluss wird jedoch als gering eingestuft, da Untersuchungen an zahlreichen Porenlösungen sowie gesättigten und übersättigten Lösungen zeigen, dass stets über 80 % der Kaliumionen in der Lösung verbleiben. Da alle Proben vor der Analyse gefiltert werden, wird Kalium, welches an Dihydrat- oder Halbhydratpartikeln adsorbiert ist, ebenfalls entfernt. Folglich kann darin eine Ursache für den Verbleib der Kaliumionen liegen. Die Herstellung der Suspension erfolgt temperiert, unter Vorlage der K_2SO_4-Lösung mit einem Wasser/Feststoffverhältnis von 200. Dabei wird nach Einstreuen des laborreinen Halbhydrats zu festgelegten Zeitpunkten eine Probe mittels Pipette entnommen und sofort einer Messung unterzogen.

Abbildung 4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Trübung beispielhaft an der Referenzkurve sowie an den mit 0,01 mol/l und 0,03 mol/l K_2SO_4 versetzten Proben. Dabei kann zunächst ein Anstieg der Transmission festgestellt werden, welcher maßgeblich durch die Auflösung des Halbhydrates bestimmt wird. Nach Durchlaufen eines Maximums fällt die Kurve im weiteren Verlauf wieder ab, d.h. die Bildung von Dihydratkeimen trübt die Suspension stärker als die weitere Auflösung des Halbhydrates die Suspension aufklart. Dieser Bereich des Kurvenverlaufes, an dem die Dihydratkeimbildung gegenüber der Halbhydratauflösung dominiert, wird im Folgenden als Beginn der Keimbildung definiert. Abbildung 4 verweist deutlich auf eine starke Verschiebung der beginnenden Keimbildung zu einem früheren Zeitpunkt, infolge der Kaliumsulfatzugabe. Der steile Abfall der Kurve zeigt, dass auch der weitere Verlauf ernorm beschleunigt ist.

Dies beweist, dass K_2SO_4 nicht nur die Keimbildung, sondern auch das Kristallwachstum beschleunigt, da im Verlauf der Reaktion das Kristallwachstum immer dominierender wird. Die Standardabweichung der Messmethode liegt für Probenentnahmen bis 50 Minuten nach Wasserkontakt bei weniger als 1,4 %. Im weiteren Verlauf kann es zu Abweichungen von bis zu 3,3% kommen.

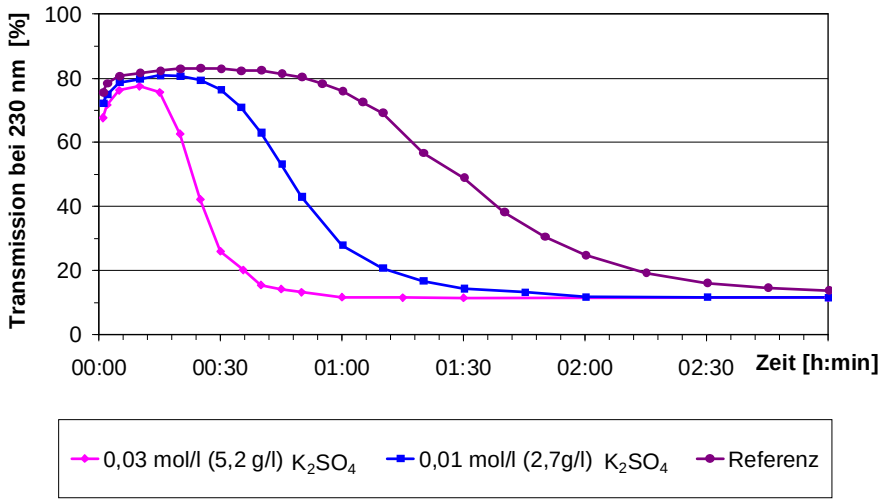


Abbildung 4 Trübungsmessung mit w/b = 200 - Transmission bei 230 nm [%]

.

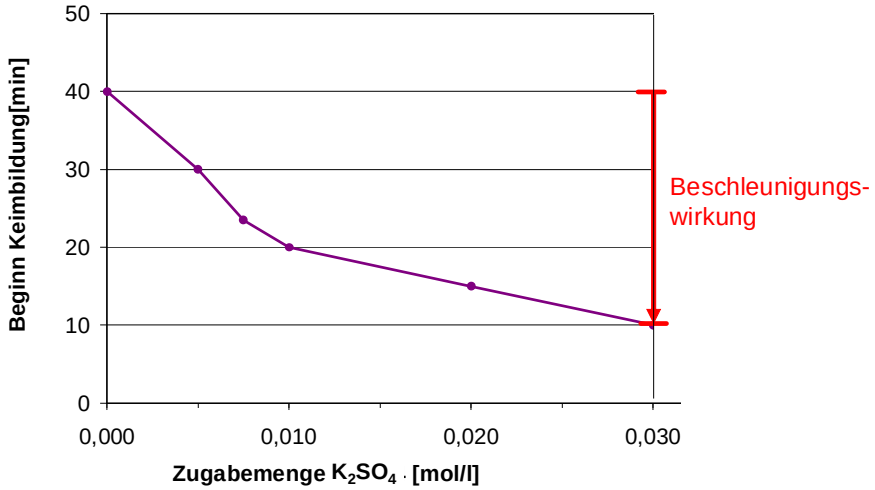


Abbildung 5 Beginn der Keimbildung in Abhängigkeit der K_2SO_4-Konzentration (230 nm, w/b = 200)

In Abbildung 5 ist näherungsweise der Zeitpunkt der maximalen Transmission, also der geringsten Trübung, in Abhängigkeit von der Zugabemenge an K_2SO_4 aufgetragen. Es wird deutlich, dass die Zugabe geringer Mengen Kaliumsulfat (bis 0,01 mol/l) die Zeit bis zur ersten Keimbildung sehr stark verkürzt.

Mit steigender Zugabemenge an K_2SO_4 wird die Keimbildung zwar weiter beschleunigt, jedoch mit geringer werdender Intensität. Das Abflachen der Kurve spricht gegen einen signifikanten Einfluss eines Doppelsalzes (z.B. Syngenit), da sich dessen Bildung mit steigender K_2SO_4-Konzentration erhöhen würde.

Kristallwachstum

Der Einfluss des Kaliumsulfates auf das Kristallwachstum wird anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen untersucht. Hierfür wird in Anlehnung an MÜLLER (2007) ein Stück Marienglas in eine bezüglich Calciumsulfat stark übersättigte Lösung getaucht, zu verschiedenen Zeiten entnommen und mit Isopropanol abgespült. Die Marienglasoberfläche stellt bereits eine Vielzahl an Kristallzentren zur Verfügung, d.h. die Bildung von frischem Dihydrat kann weitestgehend ohne vorherige Keimbildung stattfinden und ist somit vom Kristallwachstum dominiert. Zum Vergleich wird der Versuchsablauf sowohl mit reiner, übersättigter Calciumsulfatlösung als auch mit K_2SO_4 versetzten Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten durchgeführt.

Abbildung 6 zeigt exemplarisch den Einfluss von K_2SO_4 auf das Kristallwachstum von Dihydrat. Nach 4 Minuten Tauchzeit zeigt die Referenzprobe eine geringe Menge an kleinen Dihydratkristallen, während die mit K_2SO_4 versetzte Suspension zu einer deutlich höheren Anzahl an großen Kristallen führt. Dieses Verhalten ist bereits nach 2 Minuten Tauchzeit nachweisbar und beweist das verstärkte Kristallwachstum. Folglich beschleunigt Kaliumsulfat sowohl die Keimbildung als auch das Kristallwachstum von Dihydrat.

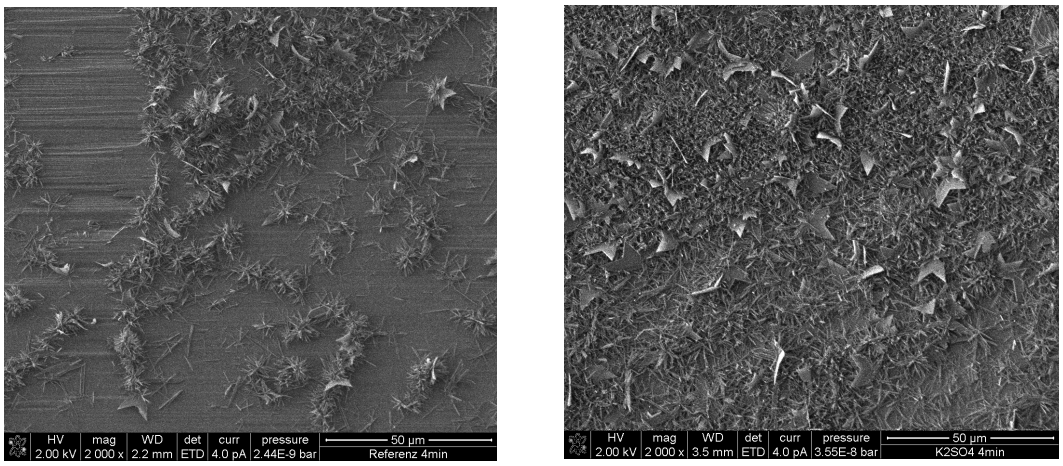


Abbildung 6 Dihydratneubildung auf Marienglasoberfläche nach 4 Minuten (links: ohne Zusatz, rechts: mit 0,02 mol/l (4g/l) K_2SO_4)

4 Zusammenfassung

Die Auflösung des Halbhydrats, ebenso wie die Keimbildung und das Wachstum des Dihydrates, finden unter realen Bedingungen in der Paste diffusionskontrolliert statt [BRAND, BOSBACH 2001]. Um die diffusionskontrollierten Prozesse jedoch differenziert voneinander zu betrachten, müssen für jeden Teilprozess die erforderlichen Bedingungen geschaffen werden. Dies wird im Falle der Lösungsgeschwindigkeit durch Vermeidung von Übersättigung und für die Keimbildung durch Minimierung der Übersättigungen gewährleistet. Die Beobachtung des Kristallwachstums ermöglicht das Vorlegen von Impfkristallen. Eine dementsprechend systematische Analyse der verschiedenen Einflussfaktoren gestattet umfassende Einblicke in die Wirkungsweise von Zusatzmitteln.

Die vorliegende Veröffentlichung beschreibt die Wirkung von K_2SO_4 erstmalig unter Berücksichtigung aller Teilprozesse. Die getrennte Betrachtung von Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit zeigt anhand von erhöhten Ionenkonzentrationen, dass sich die K_2SO_4-Zugabe positiv auf beide Prozesse auswirkt. Gleiches gilt für Keimbildung und Kristallwachstum, wobei elektronenmikroskopische Aufnahmen auf eine dominierende Wirkung des gesteigerten Kristallwachstums hinweisen.

Verfasser:
M. Hartmann, H.-B. Fischer
Bauhaus-Universität Weimar, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar

Bräu, M.
Global Research - Polymers for Inorganics, BASF Construction Chemicals GmbH, Trostberg

5 Literatur

ALIMI ET AL. (2009)
Alimi, F., Elfil, H., Gadri, A.: Kinetics of the precipitation of calcium sulphate dehydrate in a desalination unit, Desalination, 2009 (157), S. 9-16

BELLMANN (2005)
Bellmann, F. : Zur Bildung des Minerals Thaumasit beim Sulfatangriff auf Beton, Diss., F. A.-Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2005

BINNEWIES ET AL. (2004)
Binnewies, M., Jäckel, M., Willner, H.: Allgemeine und Anorganische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, 2004

BUDNIKOFF (1928)
Budnikoff , P. P. : Die Beschleuniger und Verzögerer der Abbindegeschwindigkeit des Stuckgipses, Kolloid-Zeitschrift, 1928 (46), S. 242-249

BRAND, BOSBACH (2001)
Brand, F., Bosbach, D.: Bassanite ($CaSO_4 * 0.5\ H_2O$) dissolution and gypsum ($CaSO_4 * 2\ H_2O$) precipitation in the presence of cellulose ethers, Journal of Crystal Growth 2001 (233), S. 837–845

CHATTERJI, KAPSE (1963)
Chatterji, A. K., Kapse, G.W.: Rheology of dilute aqueous suspensions of some reactive solids, Nature, 1963 (200), S.868-870

D'ANS (1933)
D'Ans, J.: Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen, Kali-Forschungs-Anstalt GmbH., 1933

ENGEL, REID (2006)
Engel, T., Reid, P.: Physikalische Chemie, Pearson Studium, 2006

FISCHER, H.-B., WERNER (1994)
Fischer, H.-B., Werner, M.: Hydratationsverhalten von Gipsmischungen, Stuck/Putz/Trockenbau, 1994, Heft 9, S. 16-22

FISCHER ET AL. (2009)
Fischer, H.-B., Nowak, S., Müller, M., Hartmann, M., Pflug, C.: Calciumsulfatbindemittel und ihr Reaktionsvermögen, 17.ibausil, 2009, Band 1, S. 0393-0406

HARTMANN ET AL. (2010)
Hartmann, M., Fischer, H.-B., Bräu, M.: On the suitability of K_2CO_3 and Na_2CO_3 for the acceleration of gypsum plaster hydration, 5th Russian Gypsum Conference, 2010, Band 5, S. 266-271

HUMMEL (2009)
Hummel, H.-U.: Zur Chemie altertümlicher und moderner Gipsmörtel, 41. Tagung Bauchemie, 2009, S. 111-114

HÜNGER, HENNING (1988)
Hünger, K.J., Henning, O.: Zur Bildung von Gipsfaserkristallen aus wässrigen Lösungen, Silikattechnik ,1988 (39), S. 21-24

LAUTENSCHLÄGER ET AL. (2005)
Lautenschläger, K.-H., Schröter, W., Teschner, J., Wanninger, A.: Taschenbuch der Chemie, 2005

LEWRY, WILLIAMS (1994)
Lewry, A. J.,Williams, A.: The setting of gypsum plaster. Part III. Journal of Material Science, 1994 (29), S.6085-6090

LUDWIG, SINGH (1978)
Ludwig, U., Singh, N.B.: Hydration of hemihydrate of gypsum and its supersaturation. Cement and Concrete Research, 1978 (8), Heft 3, S. 291-299

MANN (1965)
Mann, D.-R.: Werkstoffkunde für Ingenieure, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1965

MATZ (1969)
Matz, G.: Kristallisation- Grundlagen und Technik, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 1969

MÜLLER (2007)
Müller, M.: Die Abbindebeschleunigung von Stuckgips durch Calciumsulfatdihydrat, Diss., F. A.-Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2007

RIDGE, BERETKA (1969)
Ridge, M.J., BeretkaJ.: Calcium sulphate hemihydrate and its hydration. Rev. Pure and Appl. Chem., 1969 (19), S. 17-44

SCHNEIDER (2010)
Schneider, J.: Beitrag zur Wirkungsweise von Verzögerern beim Abbinden von Stuckgipsen, Diss., Fakultät für Chemie und Physik, Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2010

SINGH, MIDDENDORF (2007)
Singh, N. B., Middendorf, B.: Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2007 (53), S. 57-77

SOLBERG, HANSEN (2001)
Solberg, C., Hansen, S.: Dissolution of $CaSO4 * ½\ H_2O$ and precipitation of $CaSO4 * 2\ H_2O$ – A kinetic study by synchrotron X –ray power diffraction, Cement and Concrete Research, 2001 (31), S. 641 -646

WEISS, BRÄU (2009)
Weiss, H., Bräu, M.: Wie viel Wasser enthält gebrannter Gips?, Angew. Chem., 2009 (121), S. 3572 –3576

Andrea Winkler, Jana Schneider, Daniela Freyer, Wolfgang Voigt
Institut für Anorganische Chemie, TU Bergakademie Freiberg, Leipziger Str. 29,
D-09596 Freiberg

Zur Wirkung von Phosphonaten auf die Gipskristallisation

Das Abbindeverhalten vom Calciumsulfat-Halbhydrat wurde in Gegenwart von Phosphonsäuren (HEDP, ATMP, EDTMP sowie DTPMP) mittels in-situ Ramanspektroskopie verfolgt.
Im Ergebnis wurde eine verzögernde Wirkung auf die Gipskristallisation festgestellt, die sich mit der Anzahl der Phosphonsäuregruppen des Additivmoleküls erhöht. Für die Phosphonsäuren HEDP und ATMP wurde zudem die pH-Wert-Abhängigkeit der Verzögerungswirkung untersucht. Dabei wurde auch eine beschleunigende Wirkung im sauren Milieu im Vergleich zur unbeeinflussten Gipskristallisation festgestellt. Im basischen Bereich konnte bis zu einem pH-Wert von 10 eine verzögernde Wirkung festgestellt werden. Mit der weiteren Erhöhung bis pH 12,5 nimmt die Verzögerungswirkung jedoch wieder sehr stark ab. Entsprechend der Protolysegleichgewichte von HEDP und ATMP liegen bei pH 8 bzw. 10 die einfach protonierten Säuren vor [1]. Mit der weiteren Erhöhung des pH-Wertes findet die vollständige Deprotonierung der Phosphonsäuren statt. In Gegenwart von Calciumionen wird ab einem pH-Wert von ca. 11 eine Ausfällung beobachtet. Nach der Kristallstrukturanalyse handelt es sich um $Ca_2HEDP \cdot 9\,H_2O$ [2]. Aufgrund der Ca-Phosphonatfällung kommt es zur Absenkung der wirksamen Phosphonsäurekonzentration, was eine Abnahme der Verzögerungswirkung im stark basischen pH-Bereich erklärt. Die Löslichkeit von Ca-Hydrogenphosphonaten liegt demnach oberhalb der eingesetzten Additivkonzentration, so dass die noch teil-protonierten Phosphonsäurespezies in Lösung bleiben und wirksam werden können. Mit den jeweils einfach protonierten Spezies wird die Gipskristallisation am stärksten verzögert.
Der Schlüssel für den gezielten Einsatz von Phosphonsäuren als Verzögerer auf die Gipskristallisation besteht in der Kenntnis der pH-Wert-abhängigen Protolysegleichgewichte und der Löslichkeitsdaten möglicher sich bildender Ca-Phosphonate in entsprechenden pH-Wert-Bereichen.

Literatur

[1] R. Hussein, noch unveröffentlichte Dissertation, Institut für Anorganische Chemie, TU Bergakademie Freiberg, 2010

[2] J. Schneider, *Dissertation „Beitrag zur Wirkungsweise von Verzögerern beim Abbinden von Stuckgipsen“* Institut für Anorganische Chemie, TU Bergakademie Freiberg, 2009

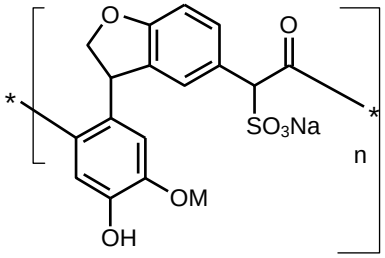
New Dispersants for Gypsum Wallboards

Michael F. Bräu
BASF Construction Chemicals GmbH
Global Polymer Research – Polymers for Inorganics
Trostberg, Germany

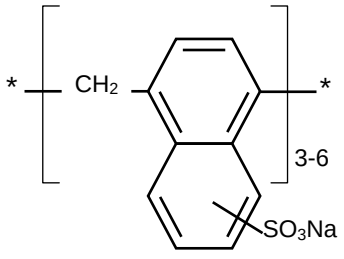
Introduction

Calcined gypsum for the production of gypsum wallboards typically has a high demand of water to achieve a flow able paste. Most gypsum wallboard production sites use superplasticizer to get the needed Rheology for production and reduce the water demand in order to reduce the heating costs at the dryer. There are three generations of dispersant technologies available and well distributed on the market. BASF developed a new dispersion technology which has better water reduction potential, almost no retarding properties and minor bad interaction with impurities such as swell able clay.

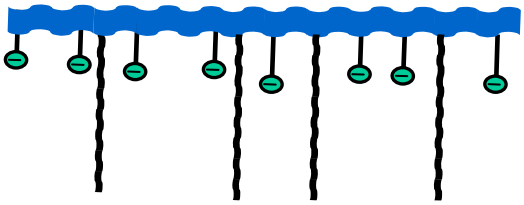
The common dispersion Technologies



Ligno Sulphonates (LS) have been used in wallboard production for long time. These natural, modified polymers are a by products from paper industry. They only have very limited dispersing power and therefore rather high dosages are necessary. Another disadvantage of LS is their retarding effect, which prevents the plants from running faster. Therefore today LS has only minor importance.



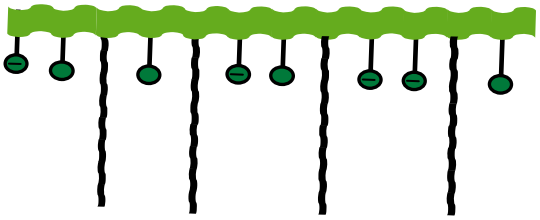
In the late nineteen sixties **Beta-Naphthalene Sulphonates (BNS)** were developed and became more and more popular in both concrete industry and wallboard production. Compared to LS, BNS has almost no influence on the setting process and so higher line speeds can be realized. However by subsequently increasing the dosages and decreasing the water-stucco-ratios you will arrive at a threshold even at still relatively high water-stucco-ratios. Still today BNS is ‘state of the art’ for the production of gypsum wallboards.



= COO^-

In order to achieve higher levels of water reduction and such to save energy costs for drying, **Polycarboxylic Ethers (PCEs)** have been in focus of developments in the wallboard industry for the last 10 years. While PCEs have a high dispersing power even at a low dosage level they show a strong retardation of setting and sometimes can have a negative impact on crystal shape. Due to their interaction with the added foam they certainly influence the pore structure and especially when they are used in natural gypsum a clay incompatibility is observed.

The new Dispersion Technology



= PO_4^{2-}

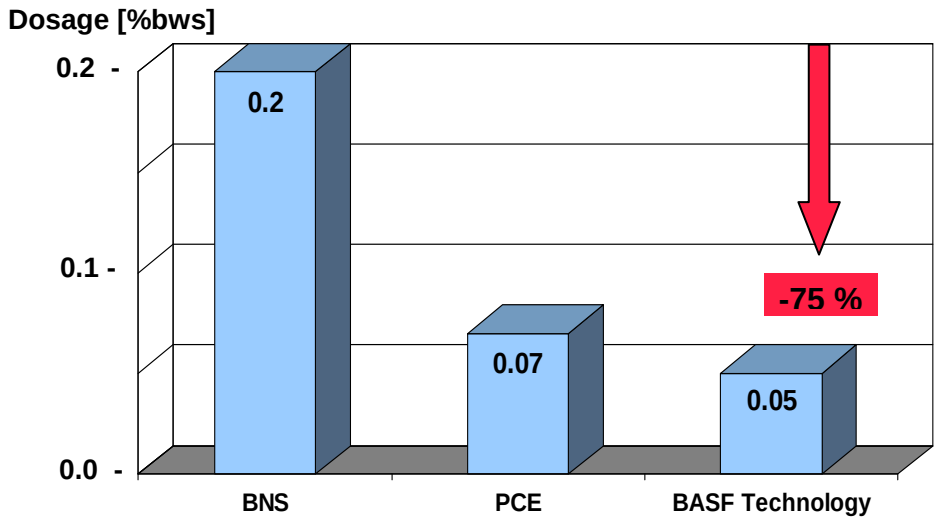
Recently BASF has developed a new generation of dispersants designed for gypsum wallboard production:
Comb Polymers with Phosphate Groups
This new dispersant generation combines the advantages of BNS and PCEs: It can be used at very low dosage levels (due to their superior dispersing power and water reduction potential) while their influence on the setting process is negligible. The complete new architecture of the polymer prevents bad interactions with any impurities especially swellable clays in natural gypsum deposits.

Technical benefits of Comb Polymers with Phosphate Groups:

The performance of dispersants strongly depends on the quality of the stuccos (raw material composition, milling, calcination, etc.). To get a raw overview we can distinguish between three categories of stucco's:
- FGD gypsum has almost no impurities is easy to disperse with all kinds of dispersants. Very good water reduction potential.
- Natural gypsum from deposits with low impurity content; especially swellable clays is difficult to disperse with BNS and PCE, but easy to disperse with comb polymers with phosphate groups. We can expect good water reduction potential and no drawbacks on retardation or interactions.
- Natural gypsum from deposits with high impurity content; especially swellable clays is very difficult to disperse with BNS and PCE, but possible with comb polymers with phosphate groups.

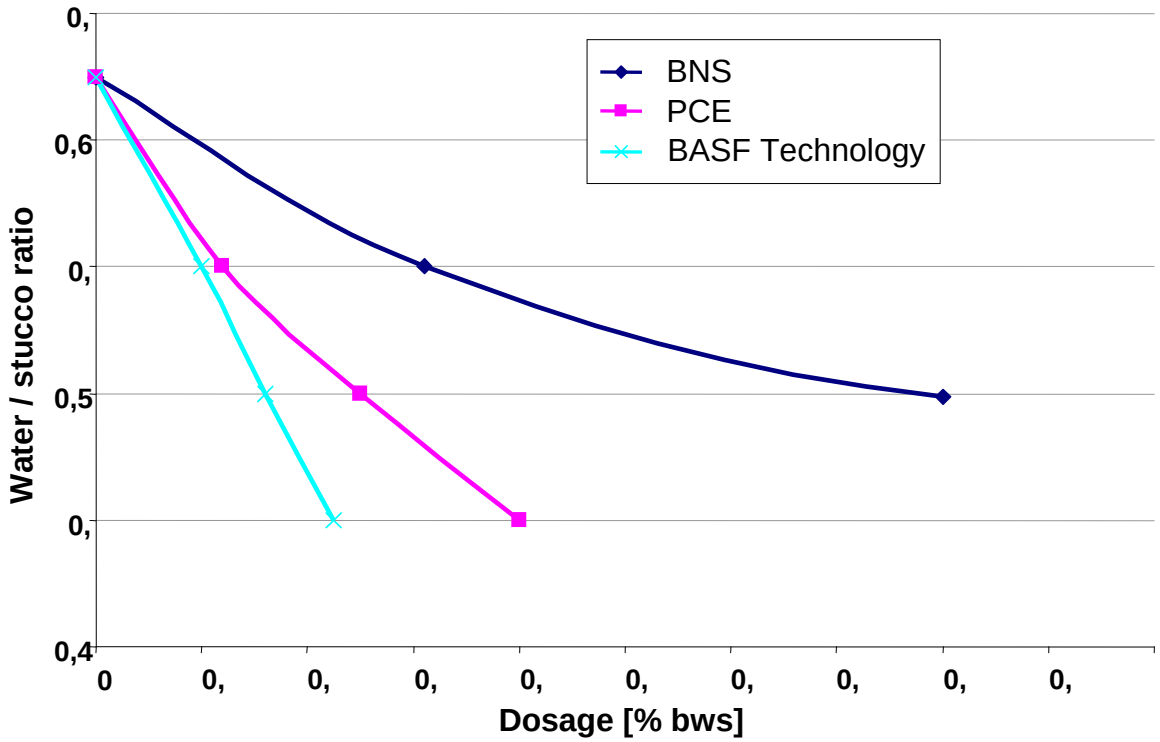
The Performance of these new dispersants is tested in several stucco qualities. For the tests the flow is kept at 20 cm and setting time is adjusted to 2 min with addition of finely milled dihydrate as an accelerator.

Dosage Efficacy in typical FGD stucco
10 % water reduction (compared to water demand)

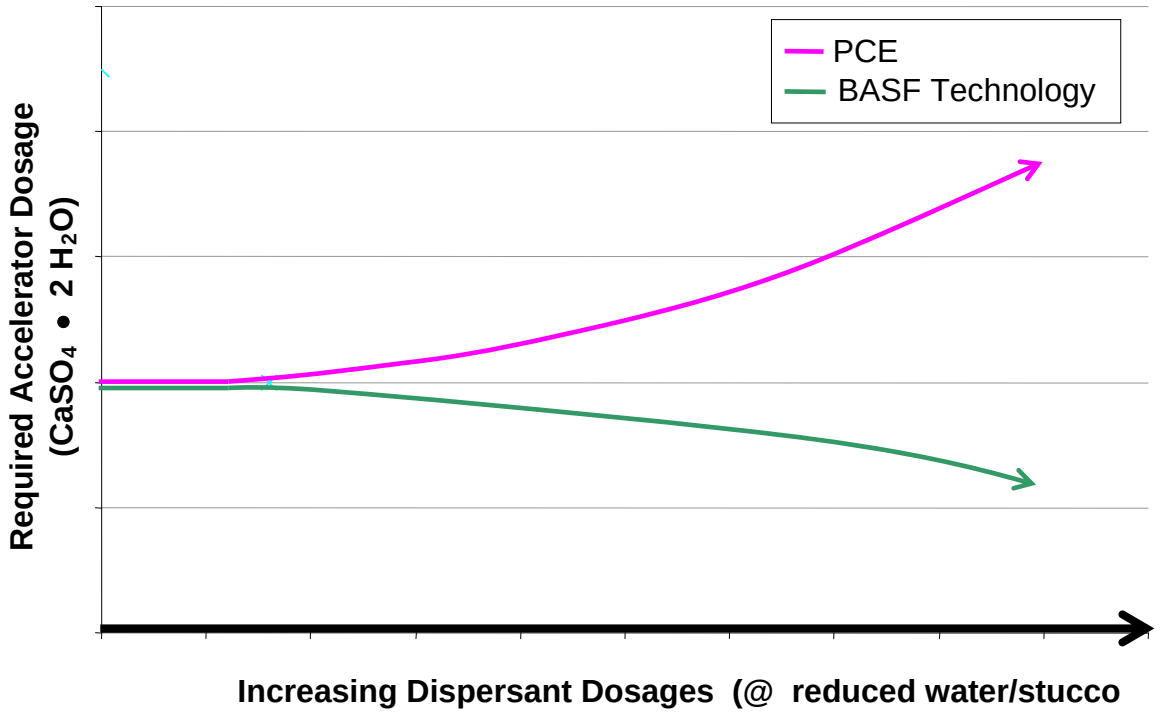


Compared to BNS we can reduce the dosage of the new dispersant by 75%.

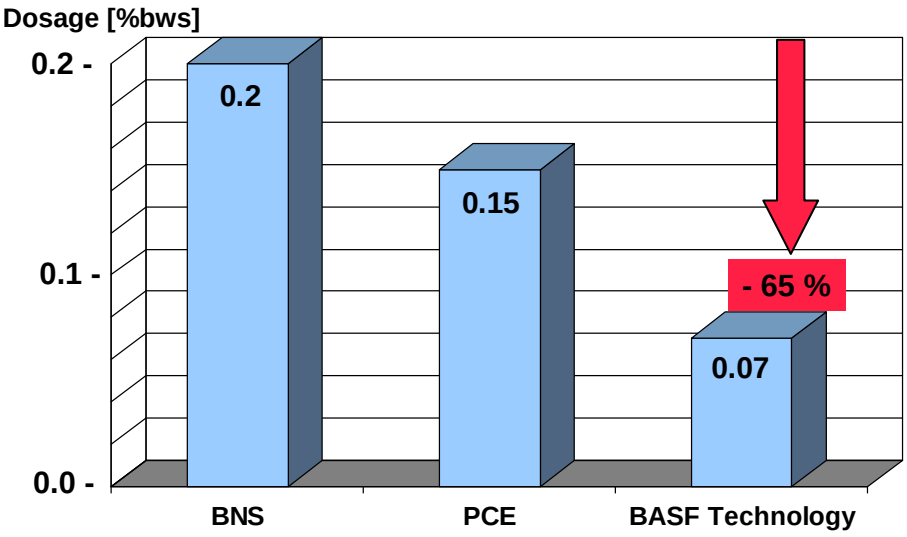
Water reduction potential in typical FGD stucco



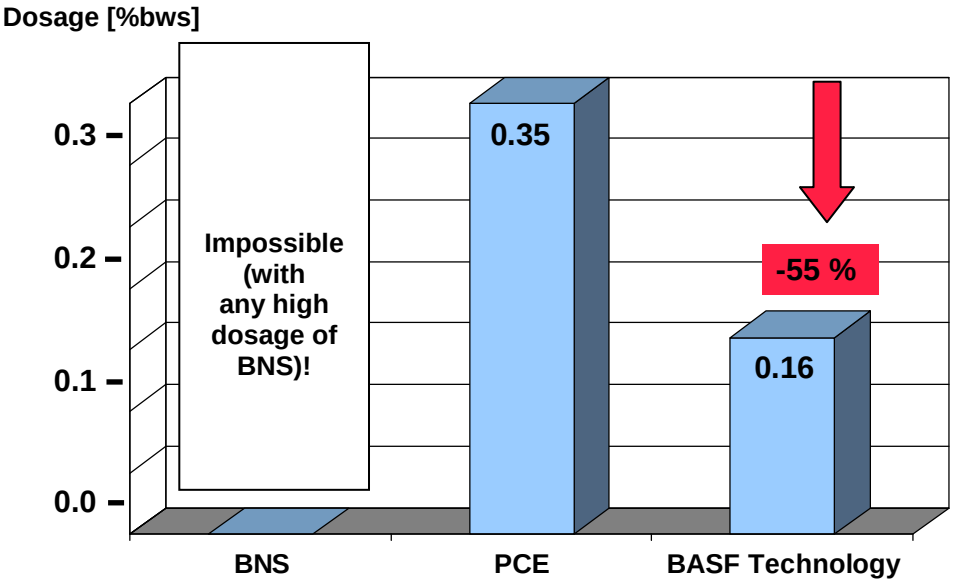
Influence on the Setting of the stucco



Dosage Efficacy in typical natural gypsum with low clay content 8 % water reduction (compared to water demand)



Dosage Efficacy in typical natural gypsum with low clay content 30 % water reduction (compared to water demand)



Gypsum Analytics

In order to evaluate the stucco quality, analytical methods can be used, such as phase analysis by Rietveld, particle size distribution, BET surface, etc. The content of clays is an important and critical parameter to have a good indication for the required dispersant.

	Natural	Natural	Synthetic
Dihydrate ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	Low	Low	Very low
Hemihydrate	70 to 90 %	70 to 90 %	more than 95%
Anhydrite ($CaSO_4$)	0 to 15 %	0 to 15 %	Very low
Quartz (SiO_2)	0 to 10 %	0 to 10 %	Very low
Dolomite ($CaMg(CO_3)_2$)	0 to 15 %	0 to 15 %	Very low
Feldspar	0 to 5 %	0 to 10 %	Very low
Clays, swellable	Very low	0 to 5 %	Very low
Clays, unswellable	Very low	0 to 5 %	Very low
Other minerals (Pyrite, Magnetite,	Varying	Vayring	Very low

critical

Summary

- Currently there are three generations of dispersants on the market used for gypsum wallboard production (LS, BNS, PCE).

- A new generation based on comb polymers with phosphate groups, has been developed and optimized for gypsum wallboard production. Market introduction in 2011.

- This new technology combines several technical benefits, namely
  ⇒ very low dosage levels,
  ⇒ superior dispersing powder and water reduction,
  ⇒ negligible influence on gypsum setting process and
  ⇒ compatibility with clay impurities (in natural gypsum).

Othmar Latief, Dirk Stiehl

Einsatz von Tonen als rheologische Additive in der Produktion von GKF-Platten.

Die Herstellung von Gipskartonplatten ist heutzutage ein vollautomatischer Prozess. Hierbei wird ein Gipsbrei mit unterschiedlichen Additiven in einem Zwangsmischer gemischt und anschließend, wie bei einem Folienguss, auf ein Transportband gefördert. Auf dem Transport befindet sich auf der Unterseite eine Kartonage, die den Gipsbrei aufnimmt, und unter einer Rolle hindurch zieht und dabei die obere Kartonage auf den Gipsbrei anrückt. Dieser Formgebungsprozess erfolgt in einem Zeitfenster von nur wenigen Sekunden. Die gesamte Gipskartonplatte ist bereits nach wenigen Minuten ausgehärtet und Transportfähig.

Additive zur Verbesserung der Feuerstandsfestigkeit

Die Verbesserung der Feuerstandsfestigkeit von Gipskartonplatten ist bis Mitte der 90-iger Jahre größtenteils durch die Zugabe von Quarzmehlen realisiert worden. Auf Grund der aufkommenden Diskussion über das Gefährdungspotential von Quarzfeinstäuben und der damit einhergehenden Gefährdung der Mitarbeiter durch eine erhebliche Staubbelastung in Verbindung mit einem Silikoserisiko wurden Alternativen gesucht.
Der Ersatz des Quarzmehls durch natürliche mineralische Rohstoffe mit einer geringen Konzentration an Quarz ist Ziel der Entwicklungen der Stephan Schmidt KG gewesen. Die Verwendung von natürlichen tonigen Rohstoffen mit gleichbleibender Wirkungsweise ist durch Produkte wie Capsil® 1050 LD, Capsil® 1050 A und Capsil® 3301realisiert worden.
Die Zugabe des konditionierten und aufbereiteten Tonmehls in Mengen von 3 bis 10 Gew.-% ist ausreichend, um die geforderten Standfestigkeiten im Endprodukt zu erzielen. Neben der Funktion als Additiv für die Feuerstandsfestigkeit besitzt das Produkt Capsil® weitere positive Einflüsse.
Einfluss toniger Additive auf die rheologischen Eigenschaften bei der Produktion.

Die Herstellung eines gießfähigen Gipsbreis wird durch das Wasser/Gips – Verhältnis gesteuert und zumeist empirisch ermittelt. Eine Bestimmung der Gießfähigkeit mittels moderner Rheometer wird nicht durchgeführt. Die für den Gießprozess relevante Abbindezeit des Gipsbreis wird ebenso als empirische Messgröße aufgenommen.

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten der Stephan Schmidt KG ist untersucht worden, wie unterschiedliche Tone die Rheologie des Gipsbreis verändern können.

Die mineralogische Zusammensetzung eines Tones ist je nach Genese und Ausgangsmaterials der Lagerstätte unterschiedlich. Die Tongewinnung aus unseren 18 betriebseigenen Lagerstätten liefert eine Vielzahl von unterschiedlichen Tonen. Derzeit werden bei der Stephan Schmidt KG ca. 250 unterschiedliche Tone differenziert.

Grundsätzlich können die vorliegenden Tone sehr grob in zwei Mineraltypklassen eingeteilt werden:

Kaolinitisch/Illitischer Mineraltyp (2 und 3-Schicht-Minerale, nicht quellfähig)

Smektitscher Mineraltyp (3-Schicht-Mineral, quellfähig)

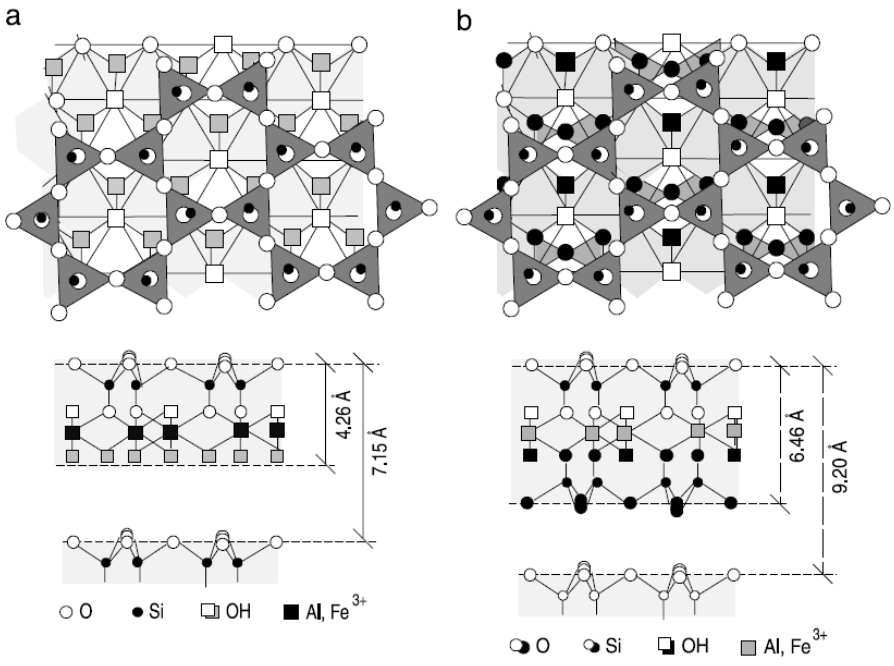


Bild 1: a) 2-Schicht-Mineral b) 3-Schicht-Mineral /1/

Diese beiden Tonmineraltypen besitzen ein unterschiedliches Verhalten im Kontakt mit Wasser. Grundsätzlich werden Tone plastischer im Kontakt mit Wasser. In Wasser

dispergiert reagieren die Tone auf Grund Ihrer Oberflächenaktivität unterschiedlich. Die 2-Schicht-Typen können keine OH-Gruppen in ihrer Zwischenschicht einbauen. Im Gegensatz dazu bilden die 3-Schicht-Typen einen Sonderfall. Diese sind in der Lage in Ihr Zwischengitter OH-Gruppen einzulagern und bilden dadurch eine sehr fließfähige Suspension. Durch den Einsatz von Elektrolyten (Wasserglas o.ä.) in Form von Na^+-Ionen kann der Feststoffgehalt bei konstantem Wassergehalt erhöht werden. Die Ausbildung einer diffusen Doppelschicht um die Oberfläche der Tonminerale ist hier für verantwortlich. Dies wird in der klassischen Keramik bei der Herstellung von Gießschlickern verwendet.
Die Oberflächenladung der Tonminerale hat Einfluss auf die Ausbildung der diffusen Doppelschicht. Die Verteilung der Oberflächenladung – Kanten- und Flächenladung – ist je nach pH-Wert des Dispergiermediums unterschiedlich. Dies führt zu einem unterschiedlich rheologischen Verhalten der Tone im Dispergiermittel.

Rheologische Messungen im System Gips-Ton-Wasser

Bei der Herstellung des Gipsbreis werden mit schnell-laufenden Mischern die einzelnen Komponenten gemischt und anschließend auf das Transportband gefördert. Die auftretenden Scherkräfte im Mischer sind je nach Geometrie (Durchmesser) unterschiedlich hoch und liegen bei Werten größer 100 s^{-1}. Beim Austreten des Gipsbreis wird die Belastung schlagartig reduziert und das Gips-Ton-Gemisch sollte über die Breite des Förderbandes ausfließen. Hierzu ist zunächst ein entsprechendes Prüfprogram entwickelt worden, hierbei sollen die unterschiedlichen Scherbelastungen mit Hilfe des Rotationsviskosimeters simuliert werden.
In Bild 2 ist das verwendete Rheometer der Fa. Malvern (Model Gemini 200HR Nano) abgebildet. Das verwendete Messsystem ist ein Zylindersystem C25 nach DIN 53019.

Bild 2: Rheometer Malvern Gemini 200 HR Nano.

Die Prüfroutine zur Messung des rheologischen Verhaltens wird durch einen Sprungversuch ermittelt. Das Programm startet bei einer Scherrate von 100 s^{-1} und nach 20s wird die Scherbelastung auf 0,5 s^{-1} reduziert. Im ersten Abschnitt der Prüfung kann eine Aussage über die Fließfähigkeit des Gipsbreis erfolgen. Die niedrige Scherbelastung simuliert den Transport auf dem Förderband bis zum Aufdrücken der oberen Kartonage. Im Diagramm 1 ist ein Rheogram nach dieser Prüfmethode abgebildet.

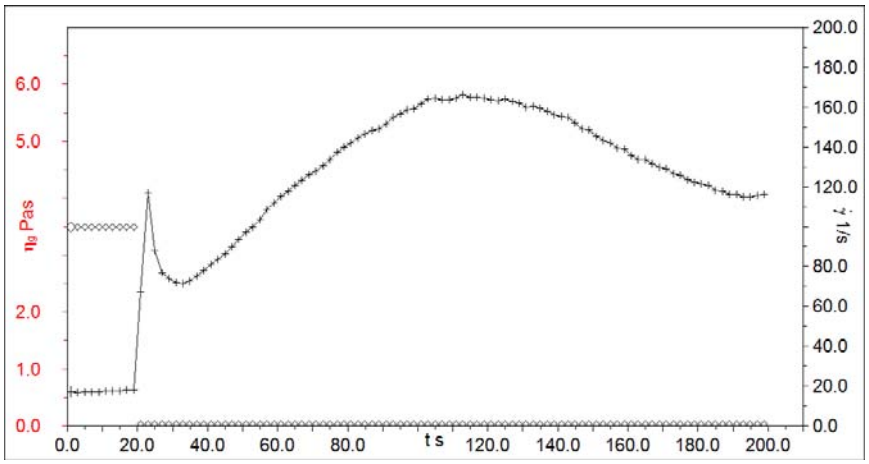


Diagramm 1: Rheogram nach Sprungversuch.

Untersucht wurden im Labor der Stephan Schmidt KG, unterschiedliche Tone in Abhängigkeit vom pH – Wert des Dispergiermediums. Die pH-Wert Einstellung erfolgte durch Herstellung einer Ca(OH)-Lsg.

Der Viskositätsverlauf eines für die Herstellung von Gipskartonplatten verwendeten Gipses (W/G = 0,7) ist in Diagramm 2 abgebildet.

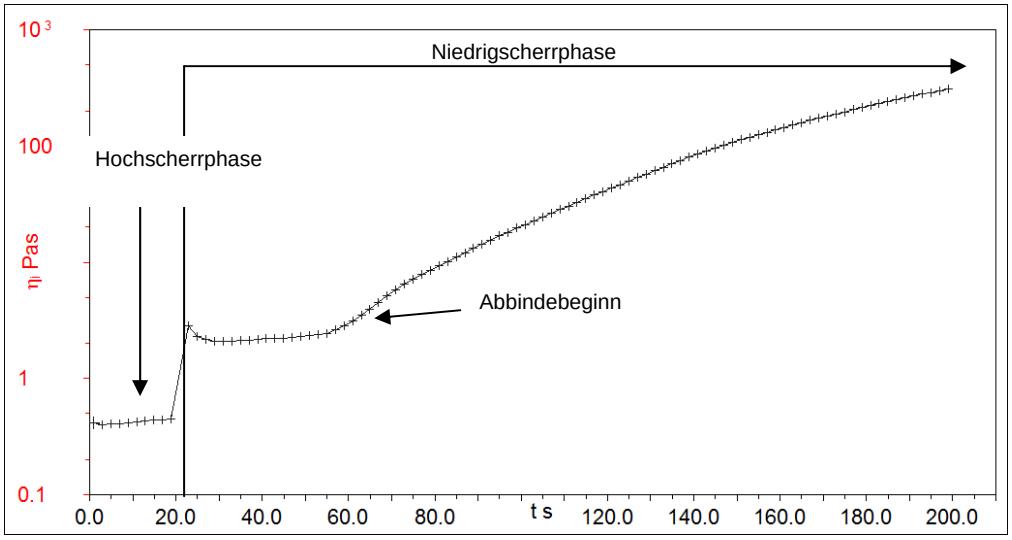


Diagramm 2: Viskositätsverlauf nach Sprungversuch für Gips (W/G = 0,7)

Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass nach der ersten Hochscherbelastung die Viskosität stark ansteigt. Der Gips zeigt nach 60s einen ersten Anstieg, der ab 80s deutlich ansteigt. Dies ist zurückzuführen auf die beginnende Abbindung des Gipses.

Im Diagramm 3 sind die Viskositätsverläufe mit unterschiedlichen Funktionstonen abgebildet. Hieraus ist ersichtlich, dass man die Abbindegeschwindigkeit beeinflusst.

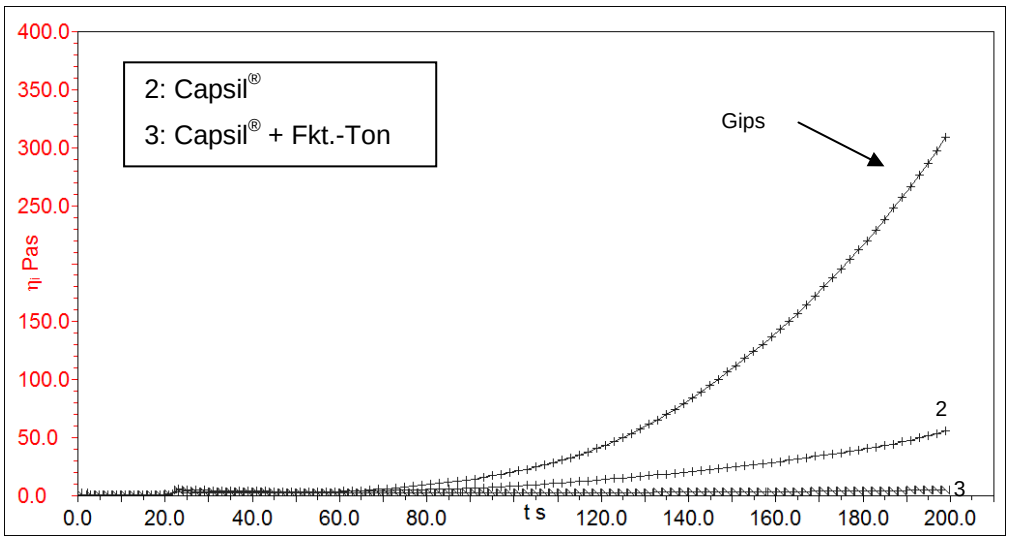


Diagramm 3: Viskositätsverlauf unterschiedlicher Funktionstone.

Zusammenfassung

Die bei der Herstellung von GKF-Platten verwendeten tonigen Additive haben nicht nur eine feuerhemmende Funktion im Endprodukt, sondern haben ebenso einen Einfluss auf die Verarbeitung des Materials. An Hand der bei der Stephan Schmidt KG durchgeführten Untersuchung zur Steuerung der Rheologie bei der Herstellung von GKP konnte gezeigt werden, dass durch eine Auswahl geeigneter natürlicher Tonrohstoffe die Viskosität steuerbar ist. Zudem ist durch den Einsatz von tonigen Rohstoffen die Abbindegeschwindigkeit steuerbar. In weiterführenden Versuchen werden nun Untersuchungen zum Einsatz toniger Additive in Abhängigkeit zur Gipsqualität durchgeführt. Weiterhin werden mechanische und thermomechanische Einflüsse der Tonrohstoffe untersucht.

Literatur

/1/ Meunier A.: Clays – IN: Clays, Springer Verlag ISBN 3-540-21667-7

M. Sanytsky, O. Pozniak, R. Soltysik

Peculiarities of modified calcium sulphate binders hydration

Creation of modified gypsum binders with predetermined technical-construction properties is connected with regulation of gypsum system properties at the stage of binders - water interaction. Substantial influence on microstructure gypsum binders and structure formation of gypsum pastes characterized by modification calcium sulfate dihydrate crystals.

In order to study the features of structure formation of modified gypsum binder it is necessary to reveal interrelation between the structure of crystal grate of dihydrate gypsum and the mechanism of crystal growth in the presence of chemical admixture-modifiers. Introduction of chemical admixture influences on a form and sizes of crystals of dihydrate gypsum, that causes changes in physical-mechanical properties of building gypsum. Peculiarities of morphology monocrystals of gypsum dihydrate in the presence of modifying admixtures in alkaline medium were investigated. It has been shown as well that by means of adsorption modification one can operate the strength and durability of crystallization structures based on calcium sulphate dihydrate. This allows to solve the problem to obtain composite gypsum with the preset technical characteristics /1-3/.

This paper is concerned the investigations of physical-chemical peculiarities of hydration process and structure formation of calcium sulphate binders, modified by surface-active substances polycarboxylate type.

Materials and Methods

Surface-active substances (lignosulphonates, polycarboxylate etc.), lime and complex chemical admixtures of different functional purpose were used for modifying gypsum binders in order to regulate its rheologic and physical-mechanical properties. A physical-chemical analysis methods were used for investigation of hydration processes of gypsum binders (X-ray phase, thermal, electron microscopy analyse a.o.).

Results and Discussion

Most of the work in the field of hydration gypsum binders devoted to the study processes of structure formation from a position of physical-chemical mechanics. However, these studies do not reveal the relationship between the structure of the crystal grate of gypsum binders and their hydration activity. By the kinetics of the strength growth (Tab. 1) gypsum binders are divided into two groups: the first includes rapid-hardening hemihydrated gypsum and anhydrite III, while the second - dihydrated

gypsum and anhydrite II. Determining the degree of hydration of gypsum binders with hardening age, produced by calculation from the thermograms showed that the hydration binders of the first group proceeds readily immediately after mixing with water, whereas the anhydrite II hydrates much more slowly. Hardening of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ is due to process recrystallization.

Table 1

Properties of calcium sulphate binders

Binder	W/B	Setting time, h-min		Compressive strength, N/mm^2					
		Initial set	Final set	2h	1d	3d	7d	28d	360d
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0.23	11-00	17-00	0	1.7	3.6	6.6	7.3	7.3
$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	0.63	00-08	00-10	4.5	6.0	10. 0	12.0	12.5	12.7
$CaSO_4$ III	0.75	00-17	00-20	4.0	4.0	6.5	6.8	7.0	7.0
$CaSO_4$ II	0.55	20-00	48-00	0	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0

Very important information on the interatomic interactions in gypsum crystalline structure is provided by the analysis of the balance of valencies on oxygen anions: formal □′ (by Pauling) and local (true) □V_{ij}, taking into consideration chemical bonds anisotropy of coordination polyhedrons and local unbalance on the oxygen anions.This method allows to reveal oxygen anions, undersaturated and oversaturated with valent $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ by cation efforts in crystalline structure /4/. The analysis of crystalline structure of dihydrate gypsum (Tab. 2) and testifies to the fact that neither formal nor local balance of valencies on oxygen atoms is equal to 2.0 (criterion of balance quality D = 8.6 %). Oxygen atoms O (W) included in a water molecule turned out to be considerably oversaturated, while anions O (I) of tetrahedron $[SO_4]^{2-}$ are considerably undersaturated with cation positive charge. Partial compensation of atom charges (I)) is reached at the expense of weak hydrogen bonds of crystallized water molecules (the efforts of bounds O (I) -(I)) O(I)) H (П) are equal accordingly to 0.010 and 0.006).

Table 2

Local balance of valencies in structure $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Anion	Ratio	Ca	S	H(1)	H(2)	□V_{ij}	Δ	□′
0(1)	2	0,228	1,514	0,010	0,006	1,758	-0,242	1,75
0(2)	2	0,224	1,486			1,984	-0.026	2,00
		0,274						
0(W)	2	0,274		0,990	0,994	2,258	+0,258	2,25
Total	6	2,000	6,000	2,000	2,000	12,000		12,00

The crystalline structure of hemihydrate is similar to that of gypsum dihydrate and consists of circuits of atoms of Ca^{2+} and groups of SO_4^{2-}. Moreover, the layers

consisting of them are shifted in the way that results in the formation of large space channels 0.3 nm in diameter with water molecules in them. Such structure is characterized by even greater unbalance of valencies and anisotropy of chemical bonds determining its higher solubility. During the hydration of gypsum hemihydrate in water medium sulphate blocks are formed, which then form strong bonds with calcium atoms owing to their water molecules.

Crystalline structure of anhydrite is characterized by complete formal balance of valencies on the atoms of oxygen (Tab. 3). However, due to anisotropy of chemical connections and Ca-polyhedrons /ΔE=37 kJ/ local balance of valencies on oxygen anions is equal to 2.0 (criterion of balance quality D = 1.2 %). As a result atoms of O (I) are considerably undersaturated with cation positive charge, that predetermines possibility of chemosorption of water molecules on them and slow hydration. Characteristically, that symmetry tetrahedron in $CaSO_4$ II considerably higher, than in $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Table 3

Local balance of valencies in structure $CaSO_4$ II

Anion	Ratio	Ca	S	$\square V_{ij}$	Δ	$\square'$
0(1)	2	0,222	1,503	1,976	-0,024	2,00
		0,251				
0(2)	2	0,290	1,477	2,024	+0,024	2,00
		0,237				
Total		2,000	6,000	8,000		8,00

Thus, hydration activity of gypsum binders is determined by the possibility of chemisorption of water molecules on oxygen anions, which are undersaturated valent cations efforts. Local unbalanced structure and a small anisotropy of chemical bonds in the Ca-polyhedron in gypsum dihydrate and anhydrite II are responsible for their low solubility and ultimately the ability to hardening. High activity of gypsum hemihydrate and anhydrite III caused by the metastability of the structure and the presence of larger spatial channels, which may include water molecules.

The grate of dihydrate gypsum of a layered structure on a plane (010) of two-layer packages of $CaSO_4$, connected by layers of H_2O, each layer of $CaSO_4$ consisting of a chain of atoms of Ca^{2+} and SO_4^{2-} is characteristic for dihydrate crystal structure /5, 6/. The crystals of gypsum dihydrate, as a rule, have the following forms: {010}, {120}, {111}. Besides, it is necessary to take into account that the intensity of adsorption processes of water molecules on a growing crystal are different for different sides. Therefore morphology of gypsum crystals can change drastically. The side (111) – calcium - water bond - is most inclined to the adsorption of water molecules as it ends with calcium atoms and therefore has a rather great electrical field. Calcium bond with water molecules in gypsum crystalline structure has a surplus positive charge, that can

greatly contribute to the joining of water molecules and then sulphate blocks with calcium atoms, and, correspondingly, to the growth of crystal of columnar form. The other sides of crystals are less inclined to adsorption, as they end either with only positive and negative ions, or only with sulphate anions. As a result, the growth of gypsum dihydrate crystals is slowed at this direction, thus needle crystals are formed.

By the electron microscopy method it has been established that the process of hydration of gypsum binders in pure water medium dihydrate is extracted from heavily oversaturated solution, which is formed as a great number of fine acicular crystals 20-40 μm long and 1-2 μm thick, growing together into continuous mass penetrated by a continuous net of large capillary pores with average size 15...30 μm and even more. After introducing chemical admixtures shape and dimensions of crystals of gypsum dihydrate change. Microstructure of stone on the basis of modified gypsum binder is mostly represented by the crystals of plate shape (Fig. 1).

x 10000 x 10000

a b

Fig. 1. Microstructure of a hydrated pastes: a - gypsum binder based on phosphogypsum; b - binders modified by 0,5 mass. % MF

Essential influence on the processes of early structure formation and improvement of complex physical-technical properties of gypsum binder can be reached at the expense of application of complex admixtures of multifunctional action, which include surface-active substances and electrolytes. As seen from the given microstructures of modified gypsum stone, surface-active substance and calcium hydroxide admixtures increase the amount of crystal embryos by means of adsorption modification restrict gypsum crystal growth on their active side simultaneously increasing their dispersion. It is worth mentioning that in conditions of alkaline medium the processes of blocking the growth of the most active side of growing crystals of gypsum dihydrate are intensified. That is why the result of such interaction is the intensification of such effects as floculation and dispersion. Adsorption layers of surface-active substance formed on dihydrate surface considerably slow down the process of crystal dihydrate nucleus growth. It results in the formation of much greater number of crystallization centres of smaller in size dihydrate

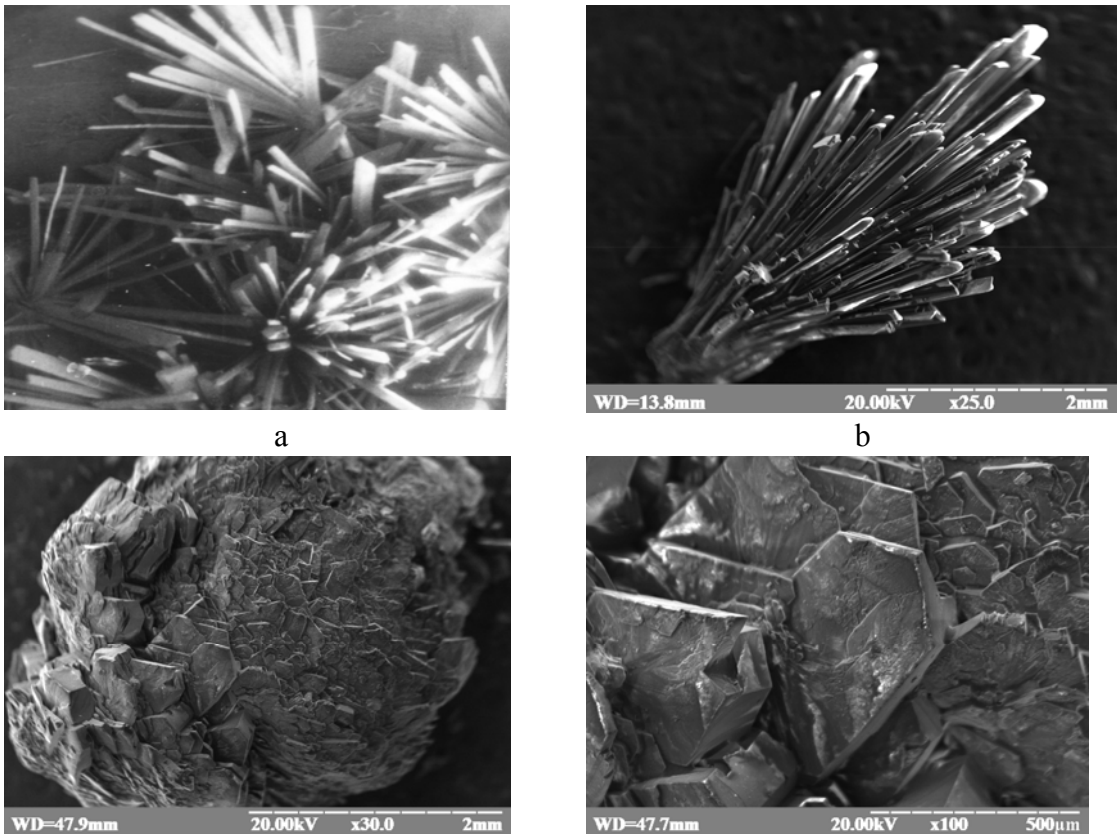
crystals, i.e. the phenomenon of adsorption modification of crystals manifests itself /7/. Thus, conditions of a skeleton becoming owergrown change as well, and the opportunity is created to control the development of structure formation induction period, i.e. to come close to the solution of the problem of receiving modified gypsum binder with preset building and technical properties. The sides the growth of which decreases become dominant, while the ones with the greatest growth rate become overgrown /8-10/.

It is defined that admixture of polycarboxylate increase number of crystals embryos and, owing to adsorption modification limit growth of gypsum crystals on their active edge and thus enlarge their dispersity. In conditions of alkaline medium these processes of limit of growth of the most active edge of dihydrate gypsum crystals are strengthened. As a result of such interaction edges with decreasing growth become dominant where as edges with highest growth speed grow over.

The influence of admixtures-modifiers on processes of structure formation of gypsum binder was investigated. Method of encounter diffusion in water solutions of $CaCl_2$ and Na_2SO_4 was used for growing calcium sulphate dihydrate monocrystals /1, 2/. It was established peculiarities of modifications of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ crystals by polycarboxylate admixture have been introduced. According to results of X-ray, on difractogrames of the grown monocrystals both with admixtures and without them any diffraction maximums $CaSO_4 \cdot 2H_20$ (d/n= 0,267; 0,286; 0,305; 0,378; 0,425 and 0,756 nm) were observed. At the same time depending on crystal forming medium morphology of grown crystals changes. In case admixture polycarboxylate are used, plate-like crystals are formed (Fig. 2). When acid crystal-forming (pH=4) has been acid coloumn-shape gypsum monocrystals become longer and thiner, while in alkaline crystalforming medium (pH=10) crystals become wider. This shows that admixtures-modifiers influence crystals habit, adsorbing on its surface. Molecules polycarboksylates are submitted by a carbon radical and active groups -OH; -COO; -CHO; -C=O. They consist mainly of circuits with negative charges which settle on particles of binder and electroneutral circuits which are taken on from the outside. The organic type $RCOO^-$ anions are adsorbed on the occupied by Ca^{2+} cations (111) plane and form a buffer layer in which the chemical bonds both with calcium and the other cations are formed. The complex interaction between the organic anions and metallic cations results in the formation of short, hexagonal “column„ crystals.

Chemical admixtures limit growth of gypsum dihydrate crystals along their active edge, increasing the quantity of crystal embryo and their dispersity, begins the fonnarion and development of crystals laminated form. This is the manifestation of the phenomenon of crystals adsorption modification /8/. Surface-active substance adsorption layers formed on the surface of calcium sulphate dehydrate substantially slow down the process of dihydrate crystal embryo growth. Gypsum stone microstructure formed from modified

crystals of laminated form unlike stone structure, which is formed from needle crystals, is better arranged and more dense.

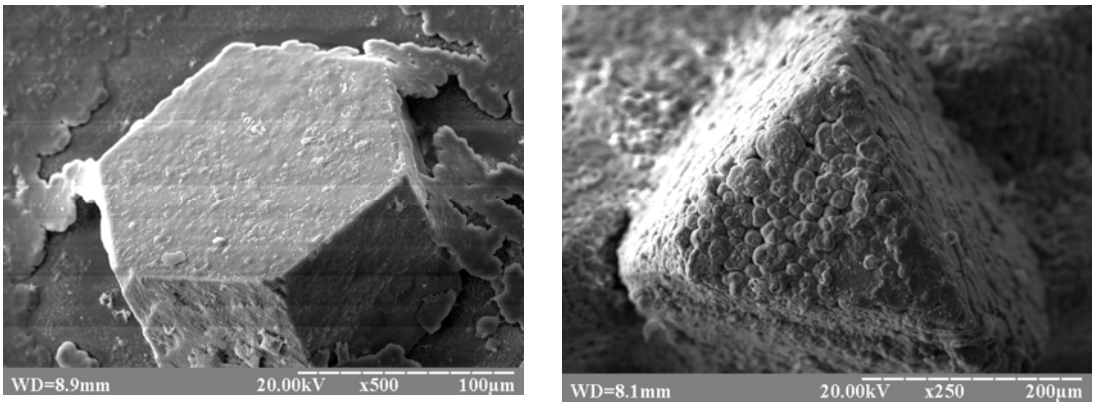


a b

c d

Fig. 2. Microstructure of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ monocrystals, which grow in the medium without admixtures (a, b) and with the admixture of polycarboxylates (c, d)

The similar phenomenon is observed when growing monocrystals of portlandite. To study the peculiarities of portlandite crystals growth in the presence of superplasticizer of polycarboxylate type a cultivation of monocrystalls from water solutions of KOH and $CaCl_2$ was carried out by counter diffusion method /11/. Introduction of PC into the system prevents the formation of phase contacts between crystals, which is connected with the appearance on the surface of particles as a result of adsorption of two-dimensional structures consisting of dyfil PC molecules oriented to the hydrophilic surfaces by polar groups. Formed on the sides with a large surface activity, adsorption layers of polycarboxylates significantly slow down $Ca(OH)_2$ embryos growth process, causing the increasing of their dispersion. These pellicles delay the rate of crystal growth and affect their shape (fig. 3), bringing it closer to globular. Changing the dispersion of crystal-embryos by their adsorption modifying, blocking with adsorption layers their future growth and changing conditions of growth, we can control the stage of arising and development of a new phase and strength of crystallization structures in the modified cementitious systems.



a b

Fig. 3. Microstructure of portlandite monocrystals, which grow in the medium without admixtures (a) and with the admixture of polycarboxylates (b)

Conclusions

The correlation between the crystal structure of calcium sulphate minerals and their reactivity with water is established. The influence of pH liquid phase on the kinetics of hydration, hardening and heating of gypsum binders is investigated. Thus, changing the dispersion and habitus of crystals-embryos by their adsorption modifying, blocking with adsorption layers their future growth and changing conditions of growth, we can control strength of crystallization structures in the modified binders systems, in other words to solve the problem of directional control properties of gypsum binders.

Peculiarities of morphology monocrystals of gypsum dihydrate in the presence of surface-active substances were investigated. It has been shown as well that by means of adsorption modificating one can operate the strength and durability of crystallization structures based on calcium sulphate dihydrate. This allows to solve the problems of production synthetic fibrous gypsum and receiving composite gypsum binders with the preset technical characteristics.

References

/1/ Sanytsky M.A., Fischer H.-B., Soltysik R.A. Fine-Ground Gypsum Binders with Mechanical-Chemical Activation // IBAUSIL 14. Internationale Baustofftagung 20-23. September 2000. Bauhaus - Universitat Weimar, Bundesrepublik ,- 2000. - Band-1. - P. 259-268.

/2/ Sanytsky M.A., Fischer H.-B., Soltysik R.A., Korolko S.W. The influence of modifiers on the gypsum binders hydration // Internationale Baustofftagung 15. Ibausil, Weimar 2003. Tagungsband 1 - P. 0211-0219.

/3/ Sanytsky M., Fischer H.-B., Korolko S. Modified composite gypsum binders based on phosphogypsum // IBAUSIL 16. Internationale Baustofftagung 20-23. September 2006. Bauhaus - Universitat Weimar, Bundesrepublik ,- 2006. - Band-1. - P. 875-882.
/4/ Sanitsky M. Some Questions of Cement Minerals Crystal-chemistry. - In: Kyiv,(1990), - 64 p.
/5/ Arai,Y.; Ysue,T.: Crystal Structure of Gypsum. -In: Gypsum and Lime. - (1979)161. -S.139-154
/6/ Kurdowski W. Calcium sulphate phases // Cement-wapno-beton. – 2002. - № 5. S. – 206 -
/7/ Batrakov, V.: Theory and Prospects of Research Developments in the Field of Cement Systems modification - In: Cement and its applications. – (1990) 5/6 - S. 14-19.
/8/ Fischer H.-B., Nowak S., Müller M. 'Alterung' von Calciumsulfatpasen // IBAUSIL 16. Internationale Baustofftagung 20-23. September 2006. Bauhaus - Universitat Weimar, Bundesrepublik ,- 2006. - Band-1. - P. 717-732.
/9/ Nowak S., Fischer H.-B. Zum Sorptionsverhalten abbindefahiger calciumsulfatpasen // IBAUSIL 16. Internationale Baustofftagung 20-23. September 2006. Bauhaus - Universitat Weimar, Bundesrepublik ,- 2006. - Band-1. - P. 791-799.
/10/ Pichniarczyk P., Malata G. Production of synthetic fibrous gypsum //Cement. Wapno. Beton. – 2010. – N6. – P. 327-332.
/11/ Dave N.G. Preparation and Termal Decomposition of Calcium Hydroxide Crystals / N.G. Dave, S.K. Chopra //Journal of The American Ceramic Society – Discussion and Notes. – V49. – N10. – P. 575.

Authors

Prof. Dr. Sc. Myroslav A. Sanytsky
Lviv Polytechnic National University,
Institute of Civil and Environmental Engineering.
S.Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Dr.-Ing, Oksana Pozniak
Lviv Polytechnic National University,
Institute of Civil and Environmental Engineering.
S.Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Dr.-Ing, Roman Soltysik
Lviv Polytechnic National University,
Institute of Power Engineering and Control Systems
S.Bandera Str., 12
79013 Lviv, Ukraine

Marcin Wieteska

Untersuchungen zur Optimierung des Feuerwiderstandsverhaltens von Gipsplatten

Der heutige Stand der Forschung im Bereich des Baustoffes Gipsplatten im Bezug auf das Feuerwiderstandsverhalten von Trockenbaukonstruktionen basiert erstens auf sehr ausgedehnten Untersuchungen zur Bestimmung der bauphysikalischen Parameter der Gipsplatten. Es sind Parameter wie Wärmekapazität, Spezifische Wärme, Enthalpie oder Ablation die durch viele Autoren untersucht worden sind. Diese Parameter dienten weiter für die Entwicklung von rechnerischen Modellen des Feuerwiderstandes von Trockenbaukonstruktionen, vor allem Holzständerwänden und Metallständerwänden. Die Modelle korrelieren sehr gut mit parallel durchgeführten großtechnischen Untersuchungen. Dabei ist zu bemerken das die betrachten Konstruktionen und deren Ergebnisse in den großtechnischen Prüfungen sehr Konservativ und voraussehbar sind. Es gibt Heute viele verschiedene Arten von Gipsplatten die auch ein sehr breites Spektrum des Feuerwiderstandsverhalten verweisen.

Eine Trockenbauwand mit einlagiger Beplankung ohne Dämmstoff kann bis ca. 45 Minuten unter Feuerbedingungen ihre trennende Funktion erhalten. Eine Trockenbauwand mit zweilagiger Beplankung ohne Dämmstoff kann bis ca. 100 Minuten unter Feuerbedingungen ihre trennende Funktion erhalten. In vielen Fällen ist das nicht ausreichend; es besteht mithin hier dringender Entwicklungsbedarf. Die Feuerwiderstandsdauer ist besonders stark abhängig von der Art und Anzahl der Beplankungselemente. Aus diesem Grund ist vor allem die Optimierung der Beplankungselemente sehr wichtig. Im Fokus steht hierbei vor allem die Feuerschutzplatte, wobei die Parameter, die die Feuerwiderstandsdauer beeinflussen, eindeutig zu charakterisieren und schließlich zu optimieren sind. Als Zielvorgabe sollte eine Feuerwiderstandsdauer von 60 Minuten bei einlagiger Beplankung und von 120 Minuten bei zweilagiger Beplankung, jeweils ohne Dämmstoff, erreicht werden.

Um das Feuerwiderstandsverhalten von Gipsplatten zu optimieren, wurden die Auswirkungen unterschiedlicher Additive geprüft. Ausschließlich mineralische Additive wurden zunächst hinsichtlich ihres Veraltens im Brandfall geprüft. Dabei wurden die Additive mit stark energiedissipierendem Charakter besonders betrachtet.
Mineralische Zuschläge der Klassen Zeolithe, Vermiculite, Perlite, Wollastonit, Trass, Feldspäte sowie Reinzuschläge wie Ettringit, Kalkstein, Quarz oder Anhydrit wurden betracht. Basierend auf den optimalen Ergebnissen wurde schließlich eine komplexe Rezeptur entwickelt und im Labormaßstab untersucht. Anschließend erfolgte ein Scaling – up in Form eines Bandstrassenversuchs. Die so zugänglichen Platten wurden schließlich im Realprüfstand im Brandversuch untersucht.

Laboruntersuchungen zur Optimierung des Feuerwiderstands

Für die Untersuchungen von Gipsplatten zur Optimierung des Feuerwiderstandes wurden im Labormaßstab Platten-Probekörper in der Dimension 20 x 15 x 2 cm mit

verschiedenen Additiven hergestellt. Diese Probekörper wurden an einem Kleinprüfstand während einer Prüfdauer von 90 Minuten bis zur Maximaltemperatur von 970°C getestet. Während der Untersuchung wurde die Temperatur auf der Außenseite kontinuierlich als Funktion der Zeit gemessen. Der Verlauf der T(t)-Kurve wurde in 4 Phasen unterteilt.Bild 1. Die erste Phase ist der rasche Temperaturaufstieg bis zum Anfang der Dehydratsierung von Gips. Die zweite Phase entspricht dem Vorgang der Dehydratsierung von Gips und wasserhaltigen Additiven. Die dritte und die vierte Phase bei höheren Temperaturen widerspiegelt die thermische Leitfähigkeit und die mechanische Stabilität der entwässerten Probekörper. Durch die Entwässerung entstehen Risse im Probekörper, die die mechanische Stabilität bestimmen. Diese Risse sind visuell ab einer bestimmten Rissbreite visuell erkennbar. Außerdem wurde das Schrumpfverhalten der Versuchsansätze an Prismen der Dimension 4 x 4 x 16 cm bestimmt, in dem diese 90 Minuten bei 1000 °C getempert wurden.

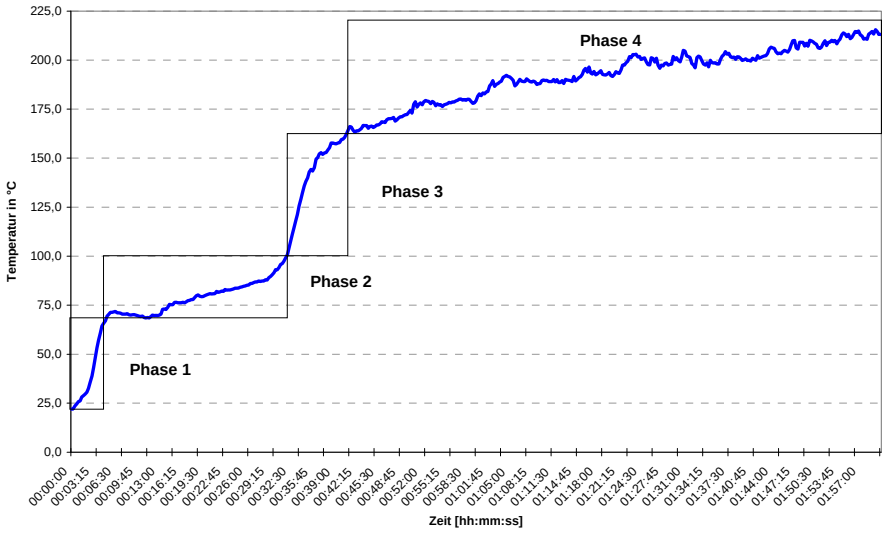


Bild 1. Unterteilung des Temperaturverlaufes in Phasen

Untersuchung des Feuerwiderstands im Labormaßstab, Temperaturmessung, Schrumpfverhalten

Für die Untersuchungen des Feuerwiderstandes im Labormaßstab wurde ein Muffelofen M 104 von der Firma Heraeus verwendet.Bild 2.
Der Temperaturverlauf wird während der Aufheizphase 90 Minuten lang auf der Außenseite in der Mitte des Probekörpers gemessen. (Nickel-Chrom/Nickel Thermoelement). Nach Ablauf des Brennversuchs wird der Probekörper dimensioniert und gewogen. Die auf beiden Seiten entstandenen Risse werden visuell bewertet. Je kleiner die Risse sind und je weniger vorhanden sind desto stabiler ist der Probekörper nach einem Brennversuch.

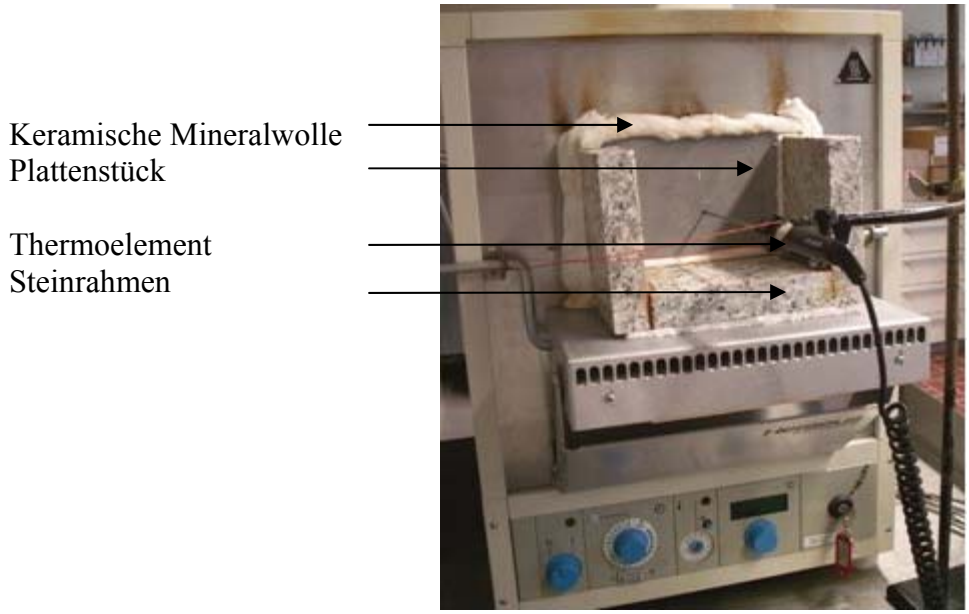


Bild 2. Muffelofen Heraeus M 104.

Um das Schrumpfverhalten der Versuchsansätze zu charakterisieren, werden ferner Prismen der Dimension 40 x 40 x 160 mm hergestellt.; Die Proben werden gewogen, vermessen und dann in die auf 1000 °C vorgeheizte Ofenkammer positioniert. Nach 90 Minuten lässt man auf RT abkühlen, wiegt den Probekörper und ermittelt das Schrumpfverhalten durch Vermessung der Dimension.

Labormuster aus REA-Gips, Einfluss des Wasser-Gips-Wertes

Zunächst wurde der Einfluss des WGW untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass mit zunehmendem WGW im Bereich 0,54 - 0,74 der Temperaturanstieg langsamer verläuft. Bild 3.

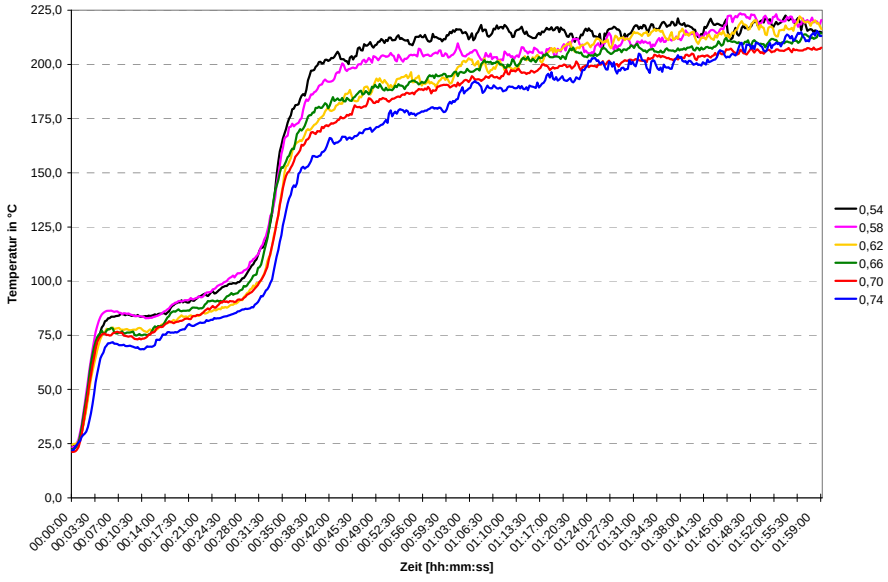


Bild 3. Temperaturverlauf bei Proben aus REA-Gips mit verschiedenen Wasser-Gips-Werten

Die Unterschiede im Temperaturverlauf erklären sich durch die unterschiedlichen Dichten der Versuchskörper, die durch verschiedene Porenvolumina erklärt werden können.
Ein höherer WGW bedingt mehr Poren im Versuchskörper, wenn das Wasser gebunden und das überschüssige verdunstet ist.
Um diese Kausalität zu bestätigen, wurden die Porenvolumina der beiden Extrema per Hg-Porosimetrie charakterisiert.
Bei einer Gipsplatte, die mit einem Wasser-Gips-Wert von 0,54 hergestellt wurde, beträgt das gesamte Porenvolumen 402 mm^3/g. Die spezifische Oberfläche ist 4,98 m^2/g groß. Der durchschnittliche Porenradius liegt bei 0,524 µm. Bei einer Gipsplatte, die mit einem Wasser-Gips-Wert von 0,74 hergestellt wurde, beträgt das gesamte Porenvolumen 554 mm^3/g. Die spezifische Oberfläche ist 7,75 m^2/g groß. Der durchschnittliche Porenradius liegt bei 0,609 µm.

Die Porosität der untersuchten Plattenmuster hat also einen deutlichen Einfluß auf den Wärmetransport in diesen Probekörpern.
Dieser Zusammenhang wird in der Abbildung deutlich: Bild 4.
Je größer das Porenvolumen, desto langsamer verläuft der Wärmetransport im Experiment und desto homogener wird die sich bildende Rissstruktur.
Bei einem schnellen Wärmetransport wird das Rissbild deutlich inhomogener; die sich bildenden Risse erscheinen deutlich größer (s. unten).

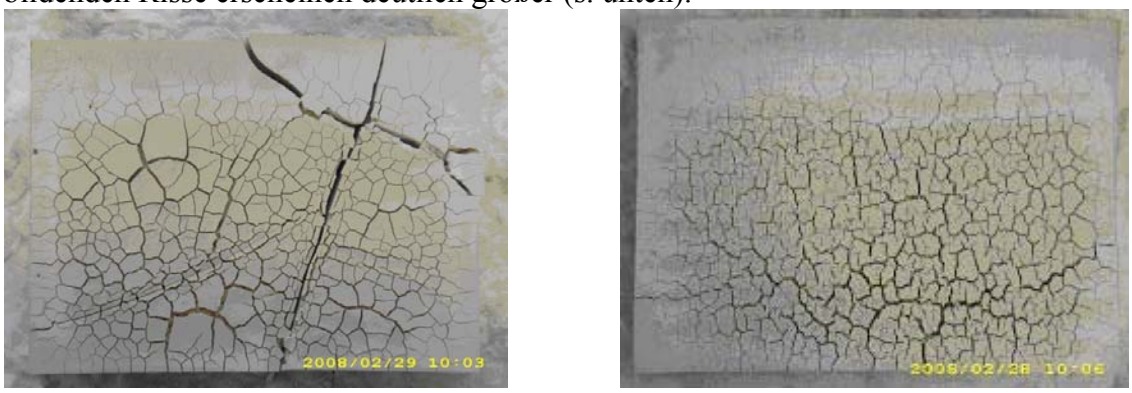


Bild 4. Rissbild auf der temperatur- beanspruchten Fläche der Probe mit 0,54 WGW (links) und mit 0,74 WGW (rechts)

Labormuster aus REA-Gips und aus Naturgips,

Beim Vergleich der Rissbilder in Platten aus REA- und Naturgips fällt auf, dass diese bei den Naturgipsplatten deutlich homogener und insgesamt geringer sind, wie bei den Probekörpern aus REA-Gips, was auf die enge und monomodale Kornverteilung des REA-Gipses zurückzuführen ist. Bild 5.

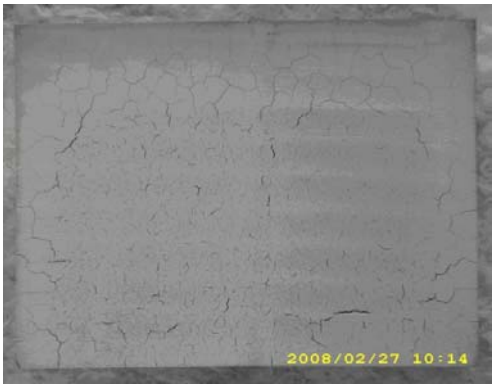


Bild 5. Rissbild auf der temperatur- beanspruchten Fläche der REA-Gipsprobe mit WGW 0,74 (links) und Naturgipsprobe(rechts) mit WGW 0,77

Der Einfluss von Tensiden auf das Porengefüge von Versuchsproben und auf die Wärmeleitfähigkeit bei Temperaturbeanspruchung.

Beim Einsatz von Netzmitteln bzw. Tensiden (lat. tensio = Spannung) in der Gipsplattenherstellung entstehen zusätzliche Poren im Plattengefüge. Der Zusatz von Tensiden in das Anmachwasser bewirkt, dass viele zusätzliche Poren in der Probe entstehen. Dadurch ist die maximale Temperatur während der Untersuchung der Platte im Muffelofenprüfstand niedriger; s. Bild 6. Je niedriger die Rohdichte der Probe und je größer ihr Porenanteil, desto niedriger die maximale Temperatur. Nachteil eines hohen Porenvolumens ist jedoch ein beschleunigter Temperaturanstieg des Versuchskörpers nach der Entwässerung der Probe. Diesen Effekt kann man mit einem schnelleren Wasserdampftransport im hochporigen System erklären.

Bild 6. Temperaturverlauf bei Proben mit verschiedenen Schaumkonzentratanteilen.

Die Schrumpfung ist bei den Platten mit Schaum nicht wesentlich höher als bei den Platten ohne Schaum. Sie beträgt längs 1,5 - 2,0 % und quer 2,0 – 2,7 %. Der Gewichtsverlust beläuft sich bei allen Platten auf ca. 19 - 20 %. Die Schüsselung nimmt mit zunehmender Menge an Schaumkonzentrat zu und liegt bei $\geq$ 1,00 mm.
Bei den Platten mit Schaum sind weniger und kleinere Risse zu sehen als bei den Platten ohne Schaum. Je mehr Schaumkonzentrat eingesetzt wird, umso weniger Risse bilden sich und umso kleiner sind diese. Die mechanische Stabilität der Platten mit Schaumzusatz ist nach der Hitzeeinwirkung im Gegensatz zu einer Platte ohne Schaum höher. Unterschiede bei der Stabilität der Platten mit unterschiedlicher Schaumkonzentration sind jedoch mit den zur Verfügung stehenden Messgeräten nicht feststellbar. Bild 7.

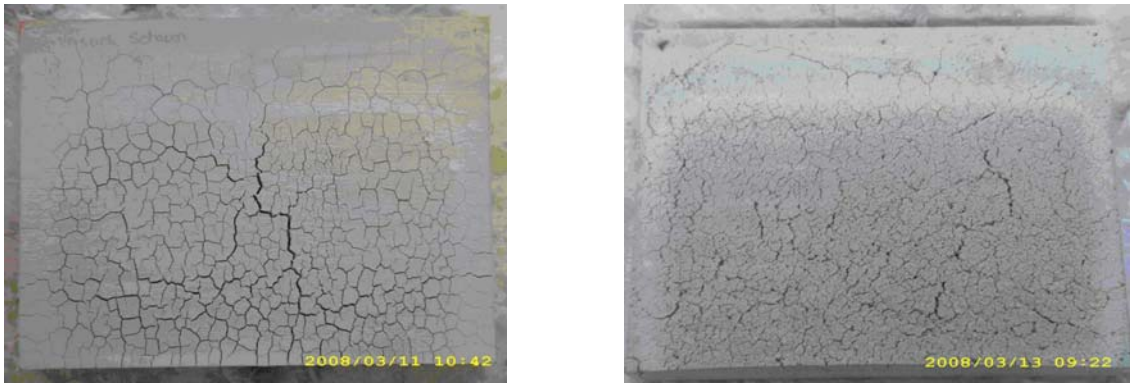


Bild 7. Rissbild auf der temperatur- beanspruchten Seite der Probe ohne Schaumkonzentrat (links) und mit 0,6% Schaumkonzentrat (rechts)

Mineralische Zuschläge

Um die Eigenschaften der Gipsplatten unter den Bedingungen von hohen Temperaturen zu verbessern, werden dem Gips verschiedene Additive zugegeben.
Je nachdem, welche physikalischen Parameter durch ein Additiv beeinflusst werden, kann man die Zusatzstoffe in bestimmte Substanzklassen einordnen.

Kühlungseffekt durch endotherme Reaktionen / Zersetzungen des Additivs

Durch Zusatz kristallwasserreicher Additive steigt der Anteil von Kristallwasser in einer Gipsplatte. Da die thermische Entwässerung endotherm verläuft, steigt mithin die Energiedissipation im Brandfall.
Daher verläuft der Temperaturanstieg auf der von Feuer nicht beeinflussten Seite langsamer; Bild 8. Additive, die einem hohen Kristallwasseranteil haben, sind beispielsweise Alaune oder Ettringit.

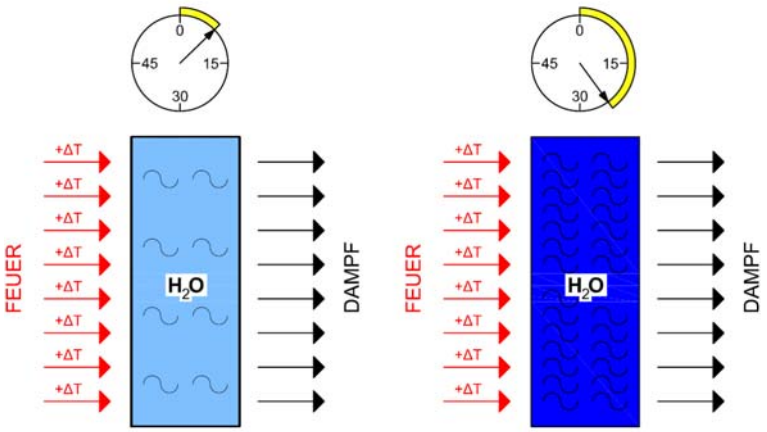


Bild 8. Schema der Wirkweise des Kristallwassers

Verringerung der thermischen Leitfähigkeit des Gipsbaustoffs durch spezifische Additive

Durch Vergrößerung der Porenstruktur des Plattenkerns sinkt deren thermische Leitfähigkeit. Dies kann man durch Zusatz von expandierter Perlite, Vermiculite oder durch Tenside erreichen. Bild 9.

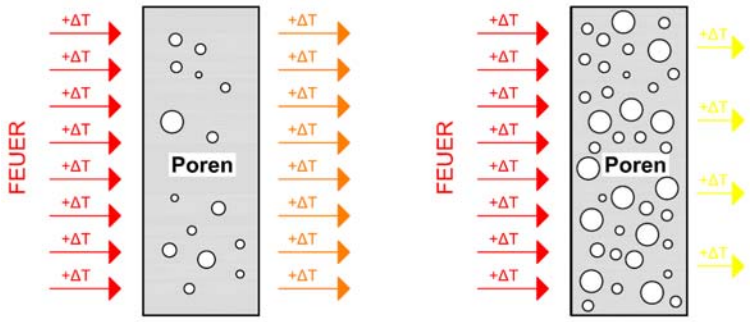


Bild 9. Schema der Wirkweise des Porenanteils

Verringerung des Schrumpfverhaltens der Gipsplatte durch spezifische Additive

Nach der Entwässerung einer Gipsplatte kollabiert die zurückbleibende Calciumsulfat-Struktur mit einer deutlichen Volumenabnahme (Schrumpfen). Diesem Schrumpfen kann man durch Zusatz von expandierenden Zuschlagstoffen entgegen wirken. Hier bieten sich etwa Perlite an, die radialsymmetrisch expandieren, oder auch Vermiculite, die jedoch gerichtet expandieren (siehe unten).

Bild 10. Expansionsschema von Vermiculiten (links) und von Perlite (rechts)

Verbesserung der integralen Stabilität von Gipsplatten

Nach der Temperaturbeanspruchung eines Gipsbaustoffes weist dieser eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Rissstruktur auf. Dadurch sinkt die integrale Stabilität des Baustoffes sehr stark ab.
Durch Einführung von rissüberbrückenden Fasern aus nichtbrennbarem Material wird dieser Festigkeitsverlust teilweise kompensiert. Bild 11.

Bild 11. Schema der Wirkweise der Glasfasern

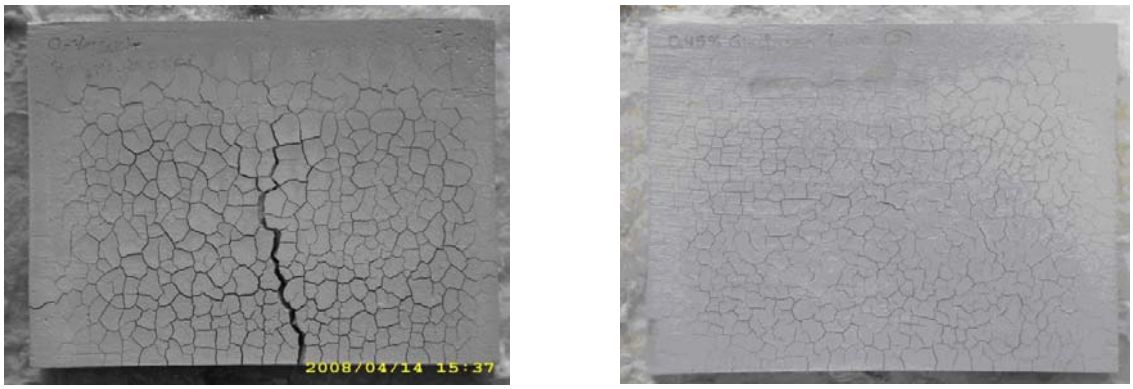


Bild 12. Rissbild auf der temperatur- beanspruchten Seite der Probe ohne Glasfasern (links) und mit Glasfasern (rechts)

Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in den Tabelle 1 und Tabelle 2 zusammengestellt. Es sind fünf Kriterien bewertet worden. Das erste ist der Zeitpunkt des Temperaturanstiegs nach der Entwässerung der Probe. In diesem Fall ist ein Ettringitzusatz am effektivsten, da die Temperaturerhöhung (die dritte Phase) ca. 3 Minuten später als die der Referenz beginnt, was dazu führt, dass die Temperatur in der Laborplatte mit Ettringit zu gleichen Zeitpunkten 15 - 30 °C niedriger liegt, als eine Referenzplatte ohne Zusatz.

Auch bei den synthetischen Zeolithen tritt die dritte Phase der Erwärmung ca. 2 Minuten später ein.

Ein weiteres Beobachtungskriterium stellt die maximale Temperatur dar. Die maximale Temperaturabnahme erreicht man durch die Zugabe von expandierten Perliten. Hier lag die maximale Temperatur 20°C niedriger als bei 0-Versuch. Eine Temperaturabnahme von 15°C erreicht man durch die Zugabe von synthetischen Zeolithen.

Das nächste Kriterium stellt die Größe und die Anzahl der Risse dar. Die Risse sind bei Platten mit Zugabe von synthetischen Zeolithen so fein und klein, dass sie kaum sichtbar sind.

Weiter werden die Platten wegen Ihrer Stabilität nach der Wärmedurchgangsmessung beurteilt.

Platten beim Nullversuch zerfallen in viele Teile. Platten mit Zeolithen, Rohperliten, Wollastonit, Glasfasern und Tonen sind sehr stabil nach der Temperaturbehandlung.

Schließlich wird die Schrumpfung von prismenförmigen Proben der Dimension 40 x 40 x 160 mm beurteilt. Die Proben werden gewogen, gemessen und dann in die Kammer des Ofens, der bereits auf 1000°C aufgeheizt ist, für einen Zeitraum von 90 Minuten gestellt. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Größe der Schrumpfung und der Gewichtverlust festgestellt.
Am wenigsten schrumpfen die Proben mit Rohperliten. Die Schrumpfung der Prismen mit 20 % Rohperliten ist in der Länge ca. 73 % und in der Breite und Höhe ca. 80 % geringer als bei der 0-Probe.

	Additive	Wirkung				
		Temperatur Erhöhung	Maximale Temperatur	Risse	Stabilität	Schrumpfung
1	Ohne Additive		190 - 200 °C	viele große Risse	Platten zerfallen in viele Teile	Länge: 10 % Breite: 16 % Höhe: 16.5 %
2	20% natürliche Zeolithe	etwas langsamer	7 °C niedriger	kleinere und weniger Risse	stabil	Länge: 6.5 % Breite: 7.5 % Höhe: 7.0 %
3	10 % Zeolith Purmol 13	langsamer	15 °C niedriger	sehr kleine Risse fast nicht sichtbar	sehr stabil	Länge: 9 % Breite: 15 % Höhe: 16 %
4	5 % Ettringite	viel langsamer	8 °C niedriger	viele große Risse	Platten zerfallen in viele Teile, weniger stabil	Länge: 9.5 % Breite: 17.5 % Höhe: 16.5 %
5	1 % nicht expandierte Vermiculite	kein Effekt	kein Unterschied	kleinere Risse	kein Effekt	Länge: 7 % Breite: 16 % Höhe: 16.5 %
6	300 ml / kg expandierte Vermiculite	etwas schneller	8 - 10 °C niedriger	kleinere Risse	mehr stabil	Länge: 10.5 % Breite: 15 % Höhe: 15.5 %
7	20 % Rohperlite	etwas schneller	kein Unterschied	viel kleinere Risse	sehr stabil	Länge: 1.5 % Breite: 2.5 % Höhe: 3 %
8	300 ml/kg expandierte Perlite	fast kein Unterschied	20 °C niedriger	etwas weniger Risse	etwas mehr stabil	Länge: 10 % Breite: 16 % Höhe: 18.5 %
9	5 % NYAD G Wollastonit	fast kein Effekt	10 °C niedriger	wenige kleine Risse	sehr stabil	Länge: 8 % Breite: 14 % Höhe: 15 %
10	80 g/m² (0.45 %) Glasfaser	etwas langsamer	10 °C niedriger	etwas kleinere Risse	sehr stabil	Länge: 5 % Breite: 14 % Höhe: 15 %

Tabelle 1. Zusammenstellung der Ergebnisse. Teil 1.

	Additive	Wirkung				
		Temperatur Erhöhung	Maximale Temperatur	Risse	Stabilität	Schrumpfung
1	Ohne Additive		190 - 200 °C	viele große Risse	Platten zerfallen in viele Teile	Länge: 10 % Breite: 16 % Höhe: 16.5 %
11	10 % Kalkstein	kein Effekt	kein Unterschied	kein Unterschied	weniger stabil, nach zwei Tagen Platten zerfallen in Staub	Länge: 9 % Breite: 17.5 % Höhe: 15.5 %
12	10 % Quarz	kein Effekt	etwas höher	etwas kleinere Risse	kein Unterschied	Länge: 9 % Breite: 15 % Höhe: 13 %
13	10 % Trass	kein Effekt	kein Unterschied	etwas größere Risse	etwas weniger stabil	Länge: 10 % Breite: 15 % Höhe: 17 %
14	10% Feldspatt	etwas schneller	kein Unterschied	kein Unterschied	mehr stabil	Länge: 9,7 % Breite: 15 % Höhe: 16 %
15	5% Kaolin	kein Effekt	15 °C niedriger	kleinere und weniger Risse	mehr stabil	Länge: 8,5 % Breite: 12,5 % Höhe: 13,5 %
16	10 %Ton GFU	etwas schneller	kein Unterschied	viel kleinere Risse	sehr stabil	Länge: 6 % Breite: 7,5 % Höhe: 8,5 %
17	30% Anhyritmehl	schneller	5 °C höher	etwas kleinere Risse	stabil	Länge: 9,5 % Breite: 14 % Höhe: 16 %
18	30% Anhyritkörnung	schneller	5 °C höher	kleinere und weniger Risse	mehr stabil	Länge: 9 % Breite: 14 % Höhe: 14,5 %
19	10 % Phonolithmehl	kein Effekt	8 °C niedriger	etwas kleinere Risse	kein Unterschied	Länge: 9,5 % Breite: 16,5 % Höhe: 17 %

Tabelle 2. Zusammenstellung der Ergebnisse. Teil 2.

Konzept für eine optimierte Rezeptur, Kombinationen von verschiedenen Additiven

Als Rezepturvorschlag zur Verbesserung des Feuerwiderstands von Gipsplatten auf Basis der bisherigen Versuche wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Konzepte entwickelt. Es wurden Platten und Prismen aus 80 % REA-Gips und 20 % Naturgips hergestellt mit jeweils;

- 17 % Rohperliten, 3 % NYAD G Wollastonit und 64 g/m² Glasfasern 6 mm und

- 10 % Rohperliten, 10 % Ton GFU 0 - 0,5 mm und 64 g/m² Glasfasern 6 mm.

An Probekörpern wurden Wärmedurchgangsmessungen durchgeführt und der Gewichtsverlusts und die Schüsselung der Probekörper wurden gemessen. Ferner wurden die Rissbilder und die Stabilitäten nach der Wärmedurchgangsmessung beurteilt. Bei der Wärmedurchgangsmessung tritt beim ersten Testansatz (17 % Rohperlite, 3 % NYAD G Wollastonit, 64 g/m² Glasfasern 6 mm) auf Grund des geringeren Anteils an Kristallwasser die dritte Phase der Erwärmung ca. 7 Minuten früher ein als beim 0-Versuch. Die maximale Temperatur liegt ca. 5 °C höher als beim

Nullversuch. Bild 13. Die Risse sind sowohl bei den Platten als auch bei den Prismen nach der Hitzeeinwirkung winzig und kaum sichtbar; deshalb sind die Platten und Prismen dieses Versuchsansatzes sehr stabil. Sie weisen eine wesentlich höhere Stabilität auf, als bei einem separaten Einsatz der drei Komponenten in ungefähr gleicher Konzentration. Die Schrumpfung ist zwar etwas größer als beim Einsatz von 20 % Rohperliten, ist mit 3,3 % in der Länge und 6 - 7 % in der Breite und Höhe aber immer noch sehr gering. Bild 13. Auch bem zweiten Testansatz (10 % Rohperliten, 10 % Ton GFU 0 - 0,5 mm und 64 g/m² Glasfasern 6 mm) ist der Anteil an Kristallwasser verringert, was zu einem im Vergleich zum Nullversuch ca. 5 Minuten früheren Eintreten der dritten Erwärmungsphase führt. Die maximale Temperatur liegt ungefähr so hoch wie beim Nullversuch. Bild 13. Die Risse sind bei diesen Platten und Prismen ebenfalls sehr klein, jedoch etwas deutlicher sichtbar als bei der Additivkombination aus Rohperliten und Wollastonit. Trotzdem sind die Platten und Prismen sehr stabil. Mit Rohperliten und Tonen ist die Schrumpfung mit 4,2 % in der Länge minimal größer als mit Rohperliten und Wollastonit. Bild 13. Beide Mischungen erzielen sehr gute Ergebnisse bei den Wärmedurchgangs- und Schrumpfungsmessungen im Labor. Hinsichtlich der Stabilität der Platten und Prismen nach der Hitzeeinwirkung ist kein Unterschied feststellbar. Um endgültig zu entscheiden, welche Kombination von Additiven besser ist, sollte ein Bandstraßenversuch mit anschließender Brandprüfung am Großprüfstand durchgeführt werden. Beim Bandstraßenversuch sollte darauf geachtet werden, dass die durch Schaumkonzentrat erzeugten Poren möglichst klein sind, um eine möglichst hohe Stabilität der Platten und eine möglichst niedrige maximale Temperatur bei der Wärmedurchgangsmessung zu erhalten. Vor dem Einsatz der Tone an der Bandstraße sollte jedoch die Wechselwirkung zwischen Tonen und den verschiedenen Typen an Fließmitteln überprüft werden.

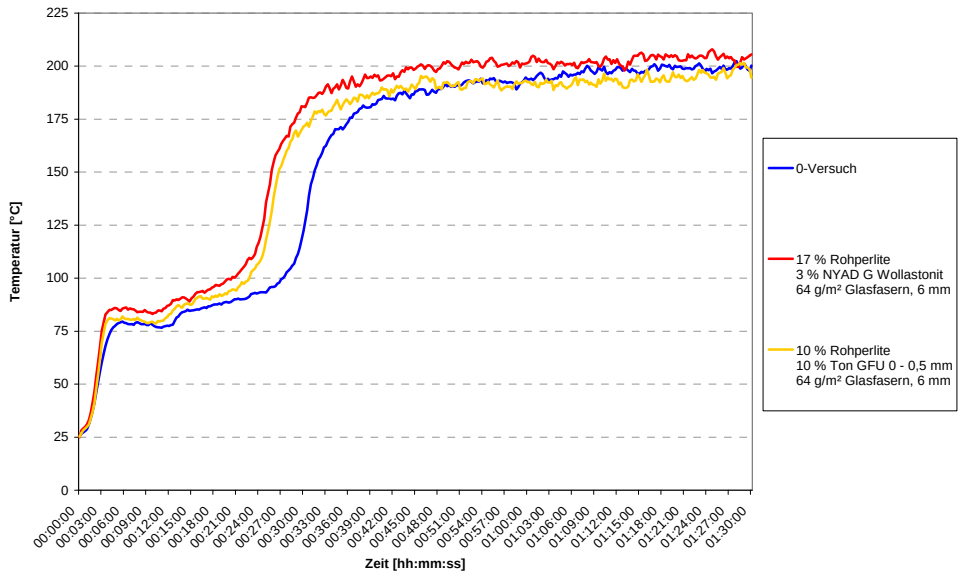


Bild 13. Temperaturverlauf bei Proben mit zwei optimierten Rezepturkonzepten

Auswahl einer Konstruktion zur Prüfung im Großmaßstab

Für die Untersuchung des Feuerwiderstandes im Großmaßstab wurde die Knauf W112 Metallständerwand ohne Dämmstoff ausgewählt. Bild 14. Der Grund dafür ist, dass diese Konstruktion mit dem geringsten Ständerquerschnitt am wenigsten Standhaftigkeit hat. Gleichzeitig hat diese Wand einen relativ hohen Feuerwiderstand bei hohen Temperaturen. Die Konstruktion der Wand besteht aus Stahlblechprofilen mit Zinkauflage und einem „C" Querschnitt mit einer Höhe von 48 mm die die Funktion der Ständer haben. Die Ständer werden Vertikal im Achsenabstand von 625 mm in horizontale Randprofile eingeschoben. Der Achsenabstand ist abhängig von der gewählten Plattenbreite. Die Randprofile bestehen aus Stahlblechprofilen mit Zinkauflage und einem „U" Querschnitt mit einer Höhe von 50 mm und werden an den Prüfrahmen oben und unten mit Drehstiftdübeln K 6/45 im Abstand von 1000 mm befestigt. Die Ständerkonstruktion ist für diese Untersuchungen ohne Dämmstoffeinlage ausgeführt. Das betont die Eigenschaften der Platte bei hoher Temperatur. Die Ständerkonstruktion wird mit zwei Lagen Feuerschutzplatten beidseitig beplankt.

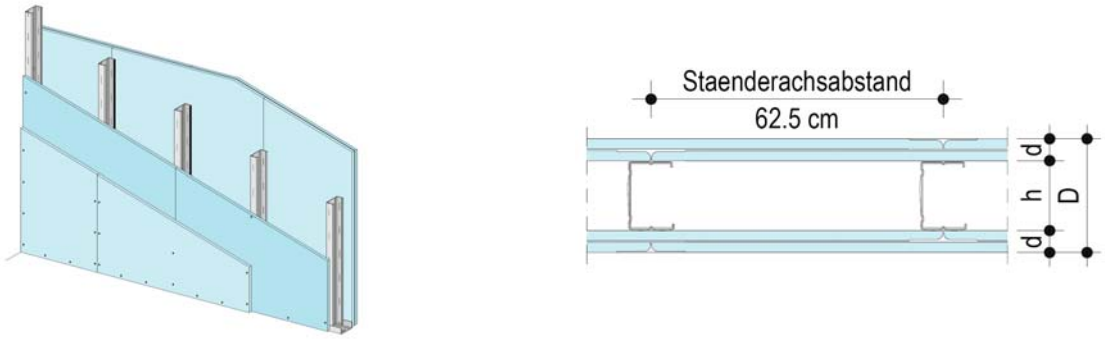


Bild 14. Perspektive und Horizontalschnitt der W112 Metallständerwand

Praktische Brandprüfung

Im Brandhaus der Knauf Gips KG sind großtechnische Prüfungen von Wandkonstruktionen aus Feuerschutzplatten mit verschiedenen Eigenschaften in einem Wandprüfstand durchgeführt worden. Bild 15.
Die Temperaturen auf der dem Feuer abgewandten Seite des Prüfkörpers wurden auf 20 Messstellen gemessen. Es wird notiert wann der Mittelwert der Messstellen 1 bis 5 die Temperaturerhöhung von 140°K erreicht. Die Temperatur wurde auch punktweise mit einer Infrarotmesspistole im Hinblick der Überschreitung der Temperatur von 200°C. Es wird notiert wann die Erste Messstelle die Temperaturerhöhung von 180°K erreicht und ob bzw. wann ein Feuerschein sichtbar ist.. Während de Prüfung wird die Durchbiegung in Mitte der Wandhöhe an drei Stellen gemessen. Bild 15. Die Schrumpfung der Platten wird an den Längskanten in Zeitabschnitten von 10 Minuten gemessen. Es wird auch die Feuerbeeinflusste Seite im Hinblick des Abfallen der Platten beobachtet. Es wir notiert wann das erste Stück, das zweite und 50% der Bekleidung abfällt.

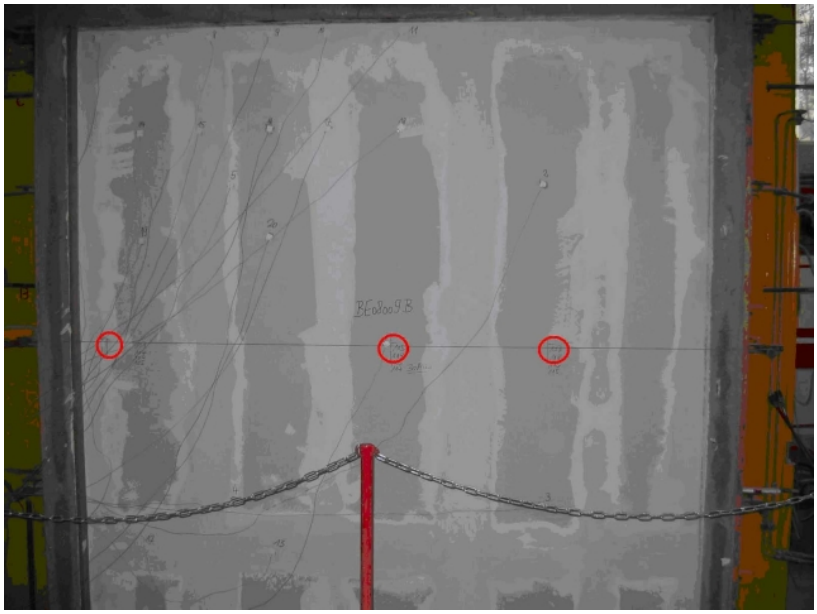


Bild 15. Der Wandprüfstand. Messstellen zur Feststellung der Durchbiegung

Ergebnisse der Prüfungen von Wandkonstruktionen

Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse der im Brandhaus der Knauf Gips KG geprüften Wandkonstruktionen mit Feuerschutzplatten aus REA-Gips sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Zusätzlich sind die Zeittemperaturkurven der Mittelwerte der fünf internationalen Messstellen von Wandkonstruktionen mit Platten aus REA-Gips im Diagramm auf Bild 16. dargestellt worden. Die Ergebnisse der geprüften Wandkonstruktionen mit Feuerschutzplatten aus Naturgips sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die Zeittemperaturkurven der Mittelwerte der fünf internationalen Messstellen sind im Diagramm auf Bild 17. zusammengestellt.

Es sind vier Kriterien bewertet worden.

Das erste betrifft die maximale Temperatur bzw. Temperaturerhöhung auf der dem Feuer abgewandten Seite des Prüfkörpers. Die Überschreitung der Temperatur von 200°C, gemessen punktweise mit einer Infrarotmesspistole, wurde nach maximal 111 Minuten bei Prüfung F erreicht. Die Überschreitung der Temperaturerhöhung von 180°K auf der ersten Messstelle in der 109 Minute und die Überschreitung des Mittelwertes der Messstellen 1-5 der Temperaturerhöhung von 140°K in der 118 Minute, ebenfalls bei Prüfung F. Bei der Prüfung F hat mithin die Zeitspanne der Beflammung am längsten angedauert. Generell wurde das Temperaturkriterium bei einer Wandkonstruktion mit Feuerschutzplatten aus 100% REA-Gips mit einem Anteil von 83,9 g/m2 Gasfasern und 1% Vermiculite und einem Flächengewicht von 10,77 kg/m2 erfolgreich absolviert.
Das zweite bewertete Kriterium ist die Durchbiegung in der Mitte der Wandhöhe, gemessen an drei Stellen. Die maximale Durchbiegung von 101 mm wurde bei der Prüfung AR (Feuerschutzplatten aus 75% REA-Gips und 25% Naturgips, mit einem

Anteil von 40g/m2 Gasfasern und 20% Rohperliten und einem Flächengewicht von 9,53 kg/m2), in der 80 Minute gemessen. Die minimale Durchbiegung von 33 mm wurde bei der Prüfung K (Feuerschutzplatten mit 100% REA-Gips, mit einem Anteil von 19,5 g/m2 Gasfasern und einem Flächengewicht von 10,74 kg/m2), in der 70 Minute gemessen.
Das dritte bewertete Kriterium ist die Schrumpfung der Platten, gemessen an den Längskanten der Platten in Zeitabschnitten von 10 Minuten. Die minimale Schrumpfung der Platten der ersten Plattenlage von 8 mm wurde bei der Prüfung J in der 60 Minute gemessen. Die minimale Schrumpfung der Platten der zweiten Plattenlage von 0 mm wurde bei der Prüfung F festgestellt. Generell hat das Kriterium des minimalen Schrumpfverhaltens der Platten die Wandkonstruktion mit Feuerschutzplatten aus 100% REA-Gips mit einem Anteil von 83,9 g/m2 Gasfasern und 1% Vermiculite und einem Flächengewicht von 10,77 kg/m2 erreicht.
Das vierte bewertete Kriterium ist das Abfallen der Platten auf der feuerbeeinflussten Seite. Bei der Prüfung F sind erst nach 90 Minuten 50% der Bekleidung der ersten Plattenlage abgefallen und die zweite Plattenlage ist bis Ende der Beflammung an der Wandkonstruktion geblieben.
Es ist deutlich zu sehen, das das Gesamtergebnis sehr stark von der Stabilität und dem Schrumpfverhalten der Platten abhängig ist. Es können vergleichbare Gesamtergebnisse, sowohl mit Platten aus REA-Gips wie mit Platten aus Naturgips, erreicht werden. (Siehe Prüfung F und C.) Es können auch vergleichbare Gesamtergebnisse sowohl mit Platten mit einem höherem und niedrigerem Flächengewicht erreicht werden; siehe Prüfung A und C.

Prüfung Nummer				A	F	K	M	AR
Datum				2008-03-18	2008-04-18	2008-05-07	2008-04-29	2008-11-17
Typ der Gipsplatte				12,5 GKF	12,5 GKF	12,5 GKF	12,5 GKF	12,5 GKF
Glasfasermenge			g/m²	40	83,9	19,5	25	40
Gipstyp:				75 % REA / 25 % NAT.	100 % REA	100 % REA	91% REA / 7,5 % NAT. / 1,5 % Abfall	75 % REA / 25 % NAT.
Rohdichte			kg/m³	762	861	859	821	762
Flächengewicht			kg/m²	9,53	10,77	10,74	10,26	9,53
Additive:			%	7,75% Kalkstein	1 % Vermiculite	-	-	20 % Rohperlite
Beobachtungen:								
Sichtseite:	Infrarotmesspistole >200°C:		min	104	111	76	85	106
	Erste Messstelle >180K			108	109	80	90	106
	Mittelwert der Messstellen 1-5 > 140K:			112	118	-	-	-
	Feuerschein sichtbar:			-	-	84	85	-
	Ende der Beflammung:			112	118	87	90	110
	maximale Durchbiegung nach Zeitabschnitt							
	min	10	mm	11	13	9	13	13
		20		9	11	7	10	11
		30		6	7	3	8	9
		40		13	12	22	16	34
		50		43	43	53	52	44
		60		64	58	53	68	65
		70		71	65	33	70	80
		80		76	71			101
		90		75	70			
		100			68			
		110			62			
		120						
Feuerseite:	Schrumpfung der Platten nach Zeitabschnitt							
	Erste Plattenlage	10	mm	-	-	-	5	2
	min	20		2	2	3	20	2
		30		5	3	8	20	3
		40		15	5	-	30	3
		50		30	8	-	30	10
		60		35	12	-	-	18
		70		-	25	-	-	25
	Zweite Plattenlage	30		-	-	2	-	
	min	40		-	-	20	25	
		50		-	-	35	35	
		60		-	-	60	50	
		70		35	-	60	60	
		80		50	-	-	-	30
	Abfallen der Platten							
	Erste Plattenlage	Erstes Stück	min	46	47	23	20	57
		Zweites Stück		58	68	26	24	74
		> 50% der Bekleidung		70	90	44	60	
	Zweite Plattenlage	Erstes Stück		100	-	57	68	93
		Zweites Stück		106	-	61	73	102
		> 50% der Bekleidung		108	-	82	78	

Tabelle 3. Zusammenstellung der der Ergebnisse von Wandkonstruktionen mit Platten aus REA-Gips.

Prüfung Nummer				C	G	H	J
Datum				2008-05-13	2008-05-14	2008-04-18	2008-03-28
Typ der Gipsplatte				12,5 GKF	12,5 GKF	12,5 GKF	12,5 GKF
Glasfasermenge			g/m²	37,5	19	24	20,3
Gipstyp:				100% NAT.	100% NAT.	100% NAT.	100% NAT.
Rohdichte			kg/m³	957	818	863	896
Flächengewicht			kg/m²	11,97	10,23	10,79	11,2
Additive:			%	-	-	0,74 % Vermiculite (80 g/m²)	1,07 % Vermiculite (120 g/m²)
Beobachtungen:							
Sichtseite:	Infrarotmesspistole >200°C:		min	105	94	100	110
	Erste Messstelle >180K			106	94	104	111
	Mittelwert der Messstellen 1-5 > 140K:			110	101	-	114
	Feuerschein sichtbar:						
	Ende der Beflammung:			111	101	105	114
	maximale Durchbiegung nach Zeitabschnitt						
	min	10	mm	13	10	12	14
		20		13	8	11	14
		30		10	7	8	12
		40		9	21	10	12
		50		35	50	45	29
		60		58	59	65	51
		70		68	66	77	60
		80		68	69	73	62
		90		71	69	75	62
		100				73	65
		110					
		120					
Feuerseite:	Schrumpfung der Platten nach Zeitabschnitt						
	Erste Plattenlage	min	10	mm	2	-	-	-
			20		8	-	2	1
			30		10	3	4	3
			40		20	4	15	3
			50		-	12	20	4
			60		-	12	-	8
			70		-	20	-	-
	Zweite Plattenlage	min	30		-	-	-	-
			40		-	-	-	-
			50		-	10	8	-
			60		35	20	30	-
			70		45	30	40	30
			80		50	30	50	45
	Abfallen der Platten							
	Erste Plattenlage	Erstes Stück		min	58	49	42	58
		Zweites Stück			62	50	47	60
		> 50% der Bekleidung			65	75	58	69
	Zweite Plattenlage	Erstes Stück			89	77	88	88
		Zweites Stück			97	81	90	88
		> 50% der Bekleidung			100	85	90	89

Tabelle 4. Zusammenstellung der der Ergebnisse von Wandkonstruktionen mit Platten aus Naturgips.

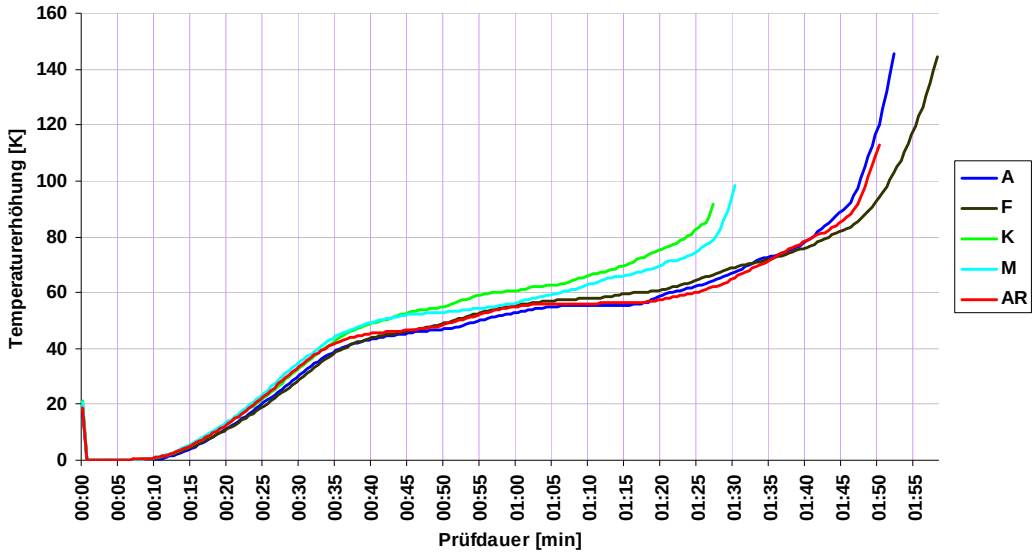


Bild 16. Zeittemperaturkurven der Mittelwerten der fünf internationalen Messstellen von Wandkonstruktionen mit Platten aus REA-Gips.

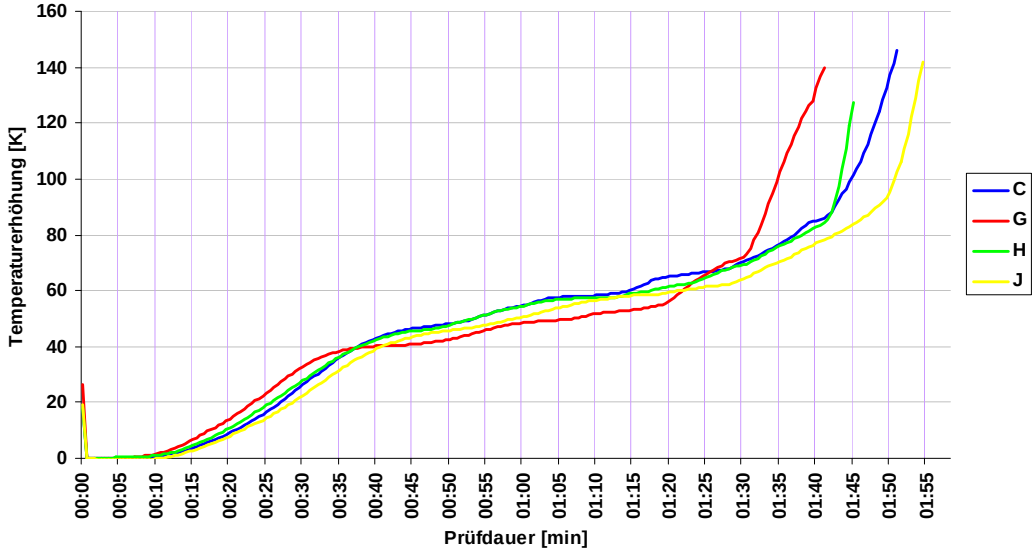


Bild 17. Zeittemperaturkurven der Mittelwerten der fünf internationalen Messstellen von Wandkonstruktionen mit Platten aus Naturgips.

Zusammenfassung und Ausblick

Für die Untersuchungen der Gipsplatten zur Optimierung des Feuerwiderstandes wurden Proben mit verschiedenen Additiven hergestellt. Die Proben wurden im Labormaßstab bei einer Temperatur von 970°C während einer Zeitspanne von 90 Minuten bezüglich der Temperaturbeständigkeit getestet. Die Temperatur auf der mit der Flamme nicht beeinflussten Oberfläche wurde kontinuierlich während der ganzen Prüfzeit gemessen und in einer graphischen Form als Zeit-Temperaturkurve dargestellt.

Die mechanische Festigkeit wurde Visuell charakterisiert als Anzahl und Größe der an den Proben entstehenden Risse. Die Schrumpfung wurde gemessen, nachdem Prismen in einer Muffel bei einer Temperatur von 1000 °C während 90 min. getempert wurden. Die Ergebnisse wurden tabellarisch zusammengestellt und fünf Kriterien unterworfen.

1) Der Zeitpunkt der Temperaturerhöhung nach der Entwässerung der Probe
2) Die maximale Temperatur
3) Die Größe und Anzahl der Risse
4) Die Stabilität nach der Wärmedurchgangsmessung
5) Die Schrumpfung der Proben in Form von Prismen

Basierend auf den so erhaltenen Ergebnissen wurden Rezepturvorschläge zur Verbesserung des Feuerwiderstandsverhaltens von Gipsplatten entwickelt. Für die großtechnischen Prüfungen sind großformatige Platten auf der Bandstrasse hergestellt worden. Im Brandhaus der Knauf Gips KG sind großtechnische Prüfungen von Wandkonstruktionen mit zweilagiger Beplankung aus gefertigten Feuerschutzplatten in einem Wandprüfstand durchgeführt worden.

Die Ergebnisse der geprüften Wandkonstruktionen mit Feuerschutzplatten sind tabellarisch zusammengestellt worden, wobei die Bewertungskriterien:

1) die maximale Temperatur bzw. Temperaturerhöhung
2) die Durchbiegung der Wandkonstruktion
3) die Schrumpfung der Platten
4) das Abfallen der Platten

berücksichtigt wurden.

Es wurde festgestellt, dass das Gesamtergebnis sehr stark von der Stabilität und dem Schrumpfverhalten der Platten abhängig ist. Siehe Modell auf Bild 18. Es können vergleichbare Gesamtergebnisse, sowohl mit Platten aus REA-Gips, wie mit Platten aus Naturgips, wie auch mit höherem und niedrigerem Flächengewicht erreicht werden. Das eindeutig beste Ergebnis der Feuerwiderstandsdauer von 118 Minuten hat eine Wandkonstruktion mit Feuerschutzplatten aus 100% REA-Gips mit einem Anteil von 83,9 g/m2 Gasfasern und 1% Vermiculite und einem Flächengewicht von 10,77 kg/m2 erreicht.

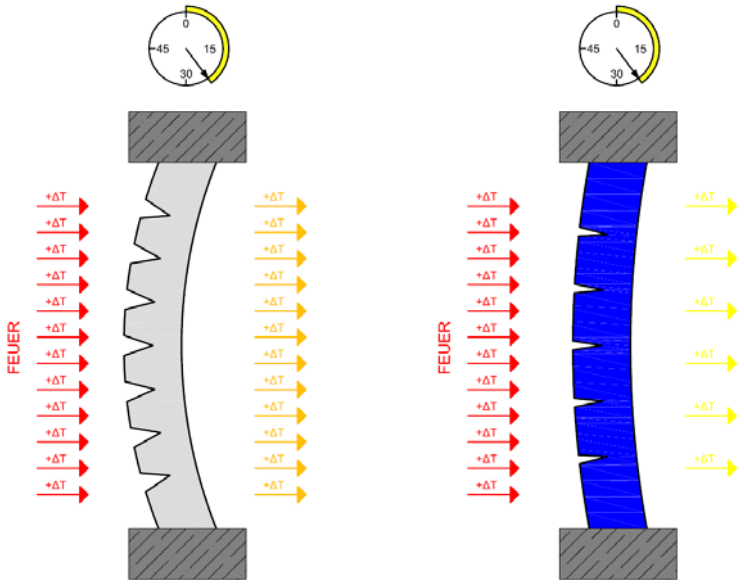


Bild 18. Modell des Verhaltens einer Metallständerwand unter Feuerbeanspruchung mit nichtoptimierten (links) und optimierten (rechts) Gipsplatten

Die als Ziel vorgebende Feuerwiderstandsdauer von 120 Minuten bei zweilagiger Beplankung ohne Dämmstoff, könnte künftig erreicht werden, wenn man das Schrumpfverhalten stärker verringert und die Stabilität verbessert. Dies gelingt, wenn man die beidseitigen Kartonlagen der Plattenbaustoffe durch Vliesummantelung ersetzt. Der Gipskern ist hier mit Glasfasern armiert und das Flächengewicht einer 12,5 mm dicken Platte liegt bei 9,75 kg/m^2. Die Wandkonstruktion W112 ohne Dämmstoff erreicht eine Feuerwiderstandsdauer von weit über 120 Minuten. Bild 19

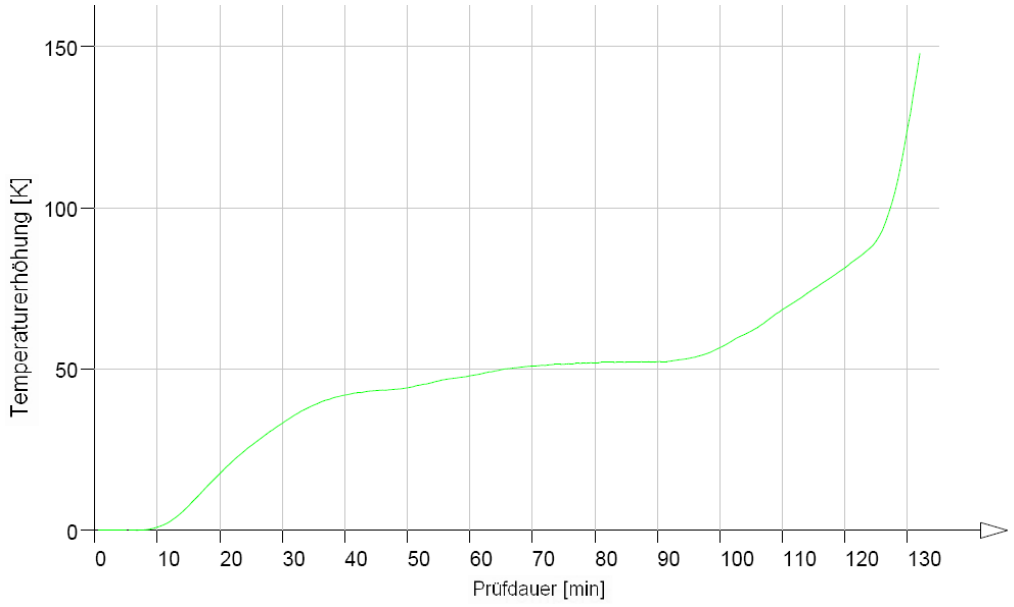


Bild 19. Zeittemperaturkurve des Mittelwertes der fünf internationalen Messstellen während der Prüfung einer Wandkonstruktion mit Gipsplatten mit Vliesummantelung

P. Sachartschenko, O. Kalugina

VERWENDUNG VON GIPSPLATTENWERKSTOFFEN ALS BRANDSCHUTZBEKLEIDUNG VON BAUTEILEN

Von Jahr zu Jahr steigt die Verwendung von Gipsbindemitteln (DSTU BW.2.7.-82-99) für die Produktion von Baumaterialien und –erzeugnissen an, die hauptsächlich aus dem Halbhydrat ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) oder Anhydrit ($CaSO_4$) bestehen.

Die Gipsbaustoffe gehören zu den klassischen feuerbeständigen Baumaterialien. Der sichere Schutz gegen Brand wird vor allem dank Vorhandensein von ca. 20% gebundenem Kristallwasser (1 m² Gipsplatte 15 mm dick enthält ca. 3 Liter Kristallwasser) gewährleistet. Unter Feuereinwirkung wird der Gips entwässert, d.h. das Kristallwasser wird abgedünstet. Dabei wird Energie verbraucht und die Brandausbreitung wird sich durch die Bildung des Dampfschleiers zwischen Feuer und Gipsbaustoff verlangsamt.

Zur Kristallwassererwärmung, -ausdünstung und -desorption aus z.B. 1 m^2 Gipsplatte 15 mm dick wird ungefähr 8 400 kJ (≈ 2 000 kcal) verbraucht.

Ausser der Brandschutzwirkung durch Vorhandensein von Kristallwasser erfüllt die entwässerte Schicht eine zusätzliche Isolierungsfunktion, weil ihre Wärmeleitfähigkeit wesentlich niedrieger als die Wärmeleitfähigkeit des nicht entwässerten Gipses ist.

Bei der Brandentstehung wird ein großes Energievolumen freigemacht, dadurch wird sich der Raum bis zur Grenztemperatur erhitzt. Beim Erreichen dieser Grenztemperatur werden alle brennbaren Stoffe im Raum aufgeflammt (schnelle Brandausbreitung oder „flash-over").

Also, in der Anfangsfeuerphase vor „flash-over" hat die Feuerbeständigkeitscharakteristik der Baustoffe und der Gegenstände für die

Raumausrüstung eine wichtige Bedeutung. Sie wird mit den Kennwerten wie Entflammen, Brandausbreitung und -geschwindigkeit gekennzeichnet.

Die Phase nach „flash-over" wird als entwickelte Flamme bestimmt.

In dieser Etappe hat die Feuerbeständigkeitswirkung der Baukonstruktionselemente, die den Raum abschliessen, sowie der Tragkonstruktionselemente entscheidende Bedeutung für Vorbeugung der Brandausbreitung und der Beständigkeitshaltung.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Ukraine Mitglied der Welthandelsorganisation ist, wurde von uns eine Analyse der Entsprechung von ukrainischen Normativunterlagen den Forderungen der europäischen und der deutschen Klassifikationsnormen für Brandschutzcharakteristiken der Bauprodukte und der Feuerbeständigkeit der Bauelemente durchgeführt.

Der Grad der Gebäudefeuerbeständigkeit in der Ukraine wird nach den Feuerbeständigkeitsgrenzen der Gebäudebaukonstruktionen und nach den Brandausbreitungsgrenzen an diesen Konstruktionen gemäß Tabelle 1 bestimmt.

Die Deutsche Norm DIN 4102-2 berücksichtigt die Einteilung der Gebäude und deren Elemente nach Grad der Feuerbeständigkeit nicht. Als Grundkriterium dient der Feuerbeständigkeitsdauer-Kennwert.

Die Feuerbeständigkeitsdauer ist die Mindestdauer in Minuten, während die klassifizierten Bauelemente die Kontrollforderungen laut Norm DIN 4102-2 erfüllen.

Der Bauteil und seine Feuerbeständigkeitsdauer bestimmen die Feuerwiderstandsklasse. Die Beispiele der Feuerwiderstandsklassen sind in der Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 1

Brandsicherheit der Bauobjekte (laut DBN B.1.1.7–2002)

Grad der Gebäude-feuer bestän-digkeit	Mindestgrenzen der Feuerbeständigkeit der Baukonstruktionen (in Minuten) und Höchstgrenzen der Brandausbreitung an ihnen (cm)								
	Wände				Säulen	Treppenabsätze, -Wangen, Treppen, Balken, Treppen-läufe	Geschoßdecken (einschl. Dach und Keller)	Elemente der Kombinationsbeläge	
	Tragende und der Treppen-absätze	selbsttragende	Nichttragende außen	Nichttragende innen (Zwischenwände)				Platten, Beläge, Überzüge	Balken, Träger, Bögen, Rahmen
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	REI 150 M0	REI 75 M0	E 30 M0	EI 30 M0	R 150 M0	R 60 M0	REI 60 M0	RE 30 M0	R 30 M0
II	REI 120 M0	REI 60 M0	E15 M0	EI 15 M0	R 120 M0	R 60 M0	REI 45 M0	RE 15 M0	R 30 M0
III	REI 120 M0	REI 60 M0	E15, M0 E30, M1	EI 15 M1	R 120 M0	R 60 M0	REI 45 M1	Nicht genormt	
IIIa	REI 60 M0	REI 30 M0	E15 M1	EI 15 M1	R 15 M0	R 60 M0	REI 15 M0	RE 15 M1	R 15 M0
IIIb	REI 60 M1	REI 30 M1	E15, M0 E30, M1	EI 15 M1	R 60 M1	R 45 M0	REI 45 M1	RE 15, M0 RE 30, M1	R 45 M1
IV	REI 30 M1	REI 15 M1	E15 M1	EI 15 M1	R 30 M1	R 15 M1	REI 15 M1	Nicht genormt	
IVa	REI 30 M1	REI 15 M1	E15 M2	EI 15 M1	R 15 M0	R 15 M0	REI 15 M0	RE 15 M2	R 15 M0
V	Nicht genormt								

Tabelle 2

Feuerwiderstandsklassen der tragenden Konstruktionen, Montagewände, Hängedecken, Dächer

Bauelement	Feuerwiderstandsklasse
Tragende Konstruktionen bei 2-, 3-, 4-seitiger Feuereinwirkung	F 30 bis F 120
Innengeschlossene Montagewände, Hängedecken, Verglasungen	F 30 bis F 120
Dächer	F 30 bis F 90

Die Spezialelemente der Baukonstruktionen und zusätzliche Systemelemente zum Brandschutz im Trockenbau werden hautsächlich für folgendes verwendet / 1, 43/:

- Brandschutzbekleidung der tragenden und aussteifenden Konstruktionen (z.B. Stützen und Trägern);
- Kabel- und Installationskanäle;
- Ventilations- und Luftungsleitungen;
- Türen und Verglasungen;
- Rohrleitungen.

Diese Spezialkonstruktionselemente werden nicht zu einer bestimmten Feuerwiderstandsklasse „F“ zugeordnet, denn die Schutzfunktion und die Versagenskriterien für die Konstruktionselemente unterscheiden sich wesentlich von den Bauteilen mit Klassifikation „F“.

In der Tabelle 3 sind die Brandschutztypen von Sonderbauteilen angegeben, wobei die Kurzbezeichnungen und entsprechende Teile der deutschen Norm DIN 4102 verwendet werden /2, 31/.

Tabelle 3

Feuerwiderstandsklassen der Spezialkonstruktionen

Spezialkonstruktionselement	Feuerwiderstandsklasse
Feuerfeste Verglasung	G 30 bis G 129
Nicht tragende Außenwände und Brüstungen	W 30 bis W180
Brandschutztüren, Rollladen, Toren	T 30 bis T 180
Ventilation	L 30 bis L 120
Brandschutzklappen	K 30 bis K 90
Rohrabschottungen	R 30 bis R 120
Kabelabschottungen	S 30 bis S 180
Installationsschächte und -kanäle	I 30 bis I 120

Laut deutschen Baunormen muss die Feuerbeständigkeit von beiden Seiten gewährleistet sein. Z.B. das Bauelement der Feuerwiderstandsklasse F 90 muss laut DIN 4102-2 die Feuerbeständigkeitsdauer von beiden Seiten sichern.

Im ukrainischen Forschungsinstitut für Brandschutz wurden im Antrag der Gesellschaft „Knauf Gips Kiew” Untersuchungen der Gipsbauplatten als Brandschutz-Ausbaumaterialien der Baukonstruktionen durchgeführt. Es ist eine Reihe von ukrainischen Staatsnormen für Brandschutzbeläge bei Verwendung von Gipsbauplatten erarbeitet, die meisten darunter sind in die Baupraxis eingeführt, z.B. DSTU B W.1.1-

8:2003 „Hängedecken. Prüfmethode zur Feuerbeständigkeit". Zugleich erfordert das Problem, die Feuerbeständigkeit der Schutzkonstruktionen aus Gipsbauplatten mittels der Ausbauputzschicht zu erhöhen sowie die Produktion der feuerfesten Gipsplattenwerkstoffe in der Ukraine zu organisieren / 3 /.

Schnelle Erweiterung der Branchen von Gipsbaustoffverwendung erfordert zugleich vertiefte Untersuchung der Charakteristik ihrer Feuerbeständigkeit und Erarbeitung der Empfehlungen für ihre Verwendung in bestimmten Zonen und Baukonstruktionen. Also ist eine der spezifischen Richtungen der Gipskartonplattenanwendung (GKP) - die Bekleidung der tragenden Konstruktionen aus Stahl und Stahlbeton.

Zur Erhöhung der Zeitdauer für ungefährliche Evakuierung der Menschen im Brandfall werden die vorbeugenden Brandschutzmittel zum Schutz der Stützen und der Tragelemente aus Stahl sowie aus Holz in der Abhängigkeit von konkreten Umständen verwendet. Der Stahl verliert seine Tragfähigkeit beginnend mit Temperatur von 500°C (kritische Temperatur der Stahlbeständigkeit). Nicht verkleidete Stahlteile halten ihre Tragfähigkeit abhängig von der Feuerbelastung, dem Konstruktionselementmaß, statischem System und Verschleißgrad durchschnittlich innerhalb von 8-15 Minuten ein. Deshalb muss man zum Erreichen erforderlicher Feuerwiderstandsklassen F30 bis F180 entsprechende Maßnahmen treffen, die die Stahltragfähigkeit während notwendiger Zeit gewährleisten können. Außer Beschichten aus Putz oder den Materialien, die eine Isolierungsschicht bilden, wird Verkleidung der Stahlkonstruktionselemente mit Feuerschutzplatten gemacht. Die Stahlkonstruktionselemente bedürfen der Schutzverkleidung normalerweise sogar in dem Fall, wenn sie schon gegen Feuereinwirkung mittels Hängedach oder Wandeinbau geschützt sind / 4 /.

Unter Berücksichtigung der oben genannten Umstände sowie in Verbindung mit der Wirtschaftlichkeit von Gipsbauplatten und deren Montage- und Betriebseinfachheit bekommt die moderne Gipsbauplattenproduktion immer größere Maßstäbe und neue Formen, die durch die Besonderheiten des Innenraumausbaus bedingt sind.

In diesem Kontext wird wesentlicher Bedarfsanstieg an Feuerschutzplatten erwartet. Für die Produktion der feuerfesten Gipsbauplatten wird zusammen mit dem

Spezialkarton und bestimmten Zusatzmitteln auch Glasrowing gebraucht. Dennoch ist zu bemerken, dass die Feuerbeständigkeit der Basaltfaser im Vergleich zu Glasrowing doppelt so hoch ist / 5/. Deshalb schlagen die Autoren dieses Artikels vor, in der Produktion der Feuerschutzplatten Glasrowing durch Basaltfaser zu ersetzen.

Für die Durchführung dieser Untersuchung wurde die Fiber (Basaltfaser DBTR – technischer Schnittbasaltstrang) des Werks zu Belitschi «Teploswukoisoljazija» („Wärme- und Schallisolation“, Ukraine, Gebiet Kiew) gebraucht, die den technischen Anforderungen entspricht und das Sertifikat der hygienischen Expertise hat. Es ist zu bemerken, dass die Basaltfaser zu den Materialien gehören, die weder verbrennen, noch Giftstoffe freisetzen.

Beim Vermischen mit Gipsbindemittel verteilen sich die Basaltfaser gleichmäßig im ganzen Mischvolumen und armieren die Mischung. Die Fiber kann in die Flüssigkeit beim Anrühren oder in die Fertigmischung nachgesetzt sein. In der Tabelle 4 sind technische Charakteristiken der Basaltfaser DBTR angeführt.

Tabelle 4.

Technische Charakteristiken der Basaltfaser.

Stoff	100% Basalt, Dichte 1,8 g / cm^3.
Chemische Beständigkeit	hoch
Beständigkeit gegen Salz, Säure, Lauge	hoch
Beständigkeit gegen Lösmittel	hoch
Elektrische Leitfähigkeit	dielektrikum
Thermische Beständigkeit	nichtbrennbar
Anbrenntemperatur	nichtbrennbar
Schmelztemperatur	1360 °C

Entsprechende Untersuchungen mit Zusatz der Basaltfaser in die Gipsbindemittel wurden auf der Basis des Labors der Kiewer Nationaluniversität für Bauwesen und Architektur (KNUBA) und in den Produktionsbedingungen auf der Linie des Unternehmens “Knauf Gips Kiew” durchgeführt.

Für die auf der Basis von KNUBA durchgeführten Tests wurden folgende Zusammensetzungen der Rohmischungen verwendet (Tabelle 5):

Tabelle 5.

Zusammensetzungen der Rohmischungen

№ Zusammensetzung	Rohkomponente
1. Muster	Gipsbindemittel ohne Faserzusatz (Herstellerzusammensetzung für normale GKP)
2. Muster	Gipsbindemittel mit Glasfaserzusatz 12,5 mm lang (Herstellerzusammensetzung für GKF)
3. Muster	Gipsbindemittel mit Basaltfaserzusatz 8 мм lang
4. Muster	Gipsbindemittel mit Basaltfaserzusatz 12,5 mm lang
5. Muster	Gipsbindemittel mit Basaltfaserzusatz 25 mm lang
6. Muster	Gipsbindemittel mit Basaltfaserzusatz 47,5 mm lang.

Die Prüfergebnisse der erhaltenen Rohmischungsmuster nach der Bearbeitung im Muffelofen sind in Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6.

Prüfergebnisse der Gipsbalken 40x40x160 mm nach thermischer Bearbeitung im Muffelofen.

Muster der Rohmischungen	Zugfestigkeit bei Biegung, MPa	
	Temperatur – 400 °C während 1 Stunde, MPa	Temperatur – 700 °C während 1 Stunde, MPa
Muster 1	1	0,22
Muster 2	1,96	1,79
Muster 3	1,82	1,61
Muster 4	2,57	2,05
Muster 5	2,56	2,48
Muster 6	2,41	1,80

Auf dieser Weise werden die Festigkeits- und Feuerbeständigkeitswerte durch Zusatz der Basaltfaser in die Gipsbindemittel wesentlich verbessert.

Die Verwendung der Basaltfaser erfolgte im Werk «Knauf Gips Kiew» bei der Produktion der Feuerschutzplatten. Zum Vergleich wurden außer Platten mit Basaltfaser und Platten mit Basaltfaser und Glasrowing auch feuerfeste Standardplatten mit Glasrowing ohne Zusatz der oben genannten Komponente erzeugt. Die Qualitätsparameter sind in Tabelle 7 angegeben / 5 /.

Ausgehend davon wurde festgestellt, dass die Feuerschutzbekleidung mit Gipskartonplatten ermöglicht, die Tragfähigkeit der Stahlelemente während des Brandes bis zur Klasse F30-F180 zu steigern.

Tabelle 7.

Physisch-technische Kennwerte der Gipsbauplatten (Probepartie**)**

Physisch-technische Prüfungen			Feuerschutzplatten mit Zusatz			
Kennwertbezeichnung	Maßeinheit	Norm	Glasrowing	Basaltfaser	Basaltfaser + Glasrowing	Ohne Glasrowing
Dicke	mm	12,5	12,2	12,2	12,2	12,1
Trockenplattenmasse	kg / m^2	10,0-13,0	10,585	10,396	10,580	10,664
Kartonhaftung Sicht- / Rückseite bei Plattenfeuchtzustand	Bewertung	1-5 (nach Knauf)	1/1	1/1	1/1	1/1
Kartonhaftung Sicht- / Rückseite bei Trockenplatten	Bewertung	1-5 (nach Knauf)	1/1	1/1	1/1	1/1
Kartonhaftung Sicht- / Rückseite nach 24 Stunden im Feuchtraum	Bewertung	1-5 (nach Knauf)	1/1	1/1	1/1	1/1
Biegung (Sichtseite, faserquer)	mm	höchstens 0,8	0,60	0,58	0,58	0,57
Zerstörende Belastung auf Biegung (Sichtseite, faserquer)	N	mindestens 600	676	712	635	637
Biegung (Rückseite, faserlängs)	mm	höchstens 1,0	0,72	0,74	0,69	0,86
Zerstörende Belastung auf Biegung (Rückseite, faserlängs)	N	mindestens 180	220	259	237	204
Plattenwiderstand gegen offene Flamme	Min.	mindestens 20	30	89	36	10

Eine andere Weise zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit von Gipsbauplatten stellt die Zumischung der modifizierenden Zusätze dar, die auf die Struktur des Gipskerns einwirken. Dies ermöglicht, die Arbeitszeit der Konstruktionsschutzschicht (GKP) bis zur Zerstörung zu verlängern. Als Modifikator wurde der Naturzeolith aus den ukrainischen Lagerstätten verwendet, der in die Gipsbindemittel zur Verbesserung der Platteneigenschaften und -spezialfunktionsbildung eingemischt wurde.

Der Zeolith ist ein Alumosilikat mit der Gerüststruktur, das große Hohlräume hat, die mit freien Ionen und Wassermolekülen von wesentlicher Beweglichkeit gefüllt sind, was den Ionenaustausch und die Rückdehydratation sichert. Diese Mineralien werden durch die deutlich homogenen mikroporösen Struktur gekennzeichnet, die aber nicht nur regelmäßig ist, sondern auch sich regeln lässt, sowie hohe Thermostabilität und Säurebeständigkeit hat.

Chemische Zeolith-Zusammensetzung ist in Tabelle 8 angeführt.

Tabelle 8

Chemische Durchschnittzusammensetzung von Zeolith aus der Lagerstätte Sokyrnyzkoje

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5
66,89... 68,89	12,3… 12,79	0,88...0,91	2,06...2,11	0,64...1,39	0,08...0,14	0,044…0,133

Die Grundformel des gesteinbildenden Minerals, des geprüften Naturzeolithes – Klinoptylolithes ist: $(K, Na, 1/2Ca)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 8H_2O$. Die Zusammensetzung der Klinoptylolith-Elementarzelle ist in den Formeln dargestellt: $(K, Na_2, Ca)3[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24\ H_2O$, wo die Tetraederzusammensetzung in den Quadratklammern angegeben wird. Die Strukturbasis des Klinoptylolithes ist ein fast reguläres Alumokieselsäure-Tetraeder $(Si, Al)O_2$. Die Zeolith-Tuffe binden aktiv CaO und SO_3 und deren Aktivität wird bei ihrer Verhältnisminderung SiO_2/Al_2O_3 größer, das ist dadurch bedingt, dass Al_2O_3 aus dem dreidimensionalen Zeolith-Gitter mit der Bildung von Kalziumhydroaluminat in der Kalklösung leicht ausgeht. Der Zeolith zerfällt dabei und liefert in die Reaktionsumgebung aktive Gruppen aus dem Kieselsäuregerüst. Sie sind leicht mit Kalziumhydroxid mit der Bildung der Kalziumhydrosilikate reaktivierbar. Diese Besonderheiten der Struktur und der Zeolith-Zusammensetzung haben zwei Grundrichtungen der Produktionsverwendung von

Zeolith bestimmt:

- dank der Eigenschaft, Moleküle anderer chemischen Verbindungen zu absorbieren oder durch Kristallgerüst durchzulassen, kann der Zeolith als eine Art von Molekülsieb für Scheidung der Gas- und Lösungsmischungen gebraucht werden;

- die Beweglichkeit der Kationen und ihre Fähigkeit zum Ionenaustausch bestimmt hohe Sorptionsfähigkeit von Zeolith auf dem Niveau der so genannten «Ionenaustauscher», die gegenwärtig breit verwendet werden.

In Rücksicht darauf, dass Einmischen zusätzlicher Wassermenge in den Gipskern ermöglicht, die Bindemittel-Dehydratationsreaktion bei der Wirkung der Hochtemperaturen zu verlangsamen, haben wir die Faktoren gewählt, die erlauben, den Gipskern von erhöhter Feuerbeständigkeit und Hochqualität zu gewinnen. Dazu wurde die Einwirkung verätherter Stärke als Wasseraufnahmezusatz auf Prozesse der Leichteinbringung von Mischungen, Zeolith, der als wasserhaltiger Zusatz, der das Wasser in die Gipslösung während Gipshärtung und –Anwärmung zurückgibt, auftritt, sowie die Einwirkung des Wasserhärteverhältnises (W/H) auf die physisch-technischen Charakteristiken des Gipssteines untersucht.

Die Einwirkung der Zusammensetzung von den angegebenen Komponenten auf die physisch-technischen Charakteristiken wurde beim Einmischen von Zeolith untersucht, gleichzeitig wurden die Stärkezusammensetzung und das Wasserhärteverhältnis geändert. Die Varierungsniveaus sind in Tabelle 9 abgeführt.

Tabelle 9

Intervall der Faktorenänderung

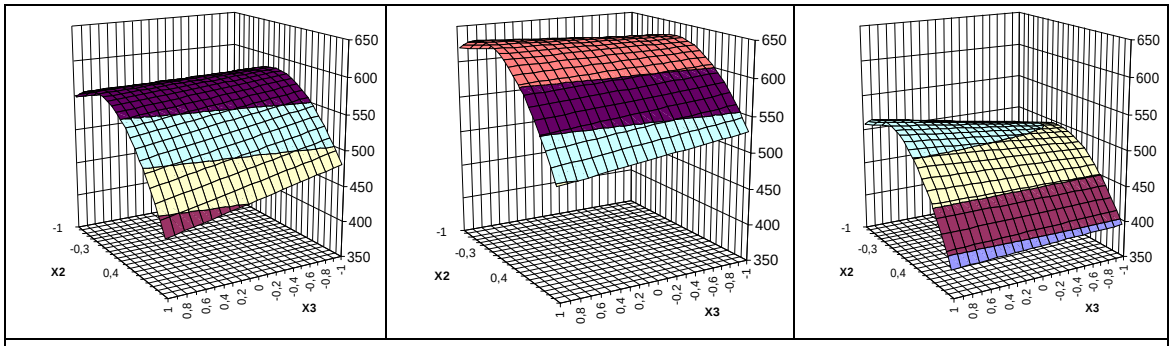
Faktoren, Art		Varierungsniveaus			Varierungsintervall
natürlich	kodiert	**-1**	**0**	**+1**	
$\mathbf{X_1}$ – Zeolithzusammensetzung	Ц	0	0	10	20
$\mathbf{X_2}$ – W/H	В	0,70	0,70	0,75	0,80
$\mathbf{X_3}$ - Stärkezusammensetzung	К	0	0	0,2	0,4

Bei der Aufbereitung des Gipsbindemittels wurden seine Kennwerte mittels Suttard-Einrichtung kontrolliert und die Festigkeitseigenschaften des verhärteten Steines laut DSTU und Methode zur GANN Hydromette RTU 600 geprüft.

Tabelle 10

Form der Versuchsplanung

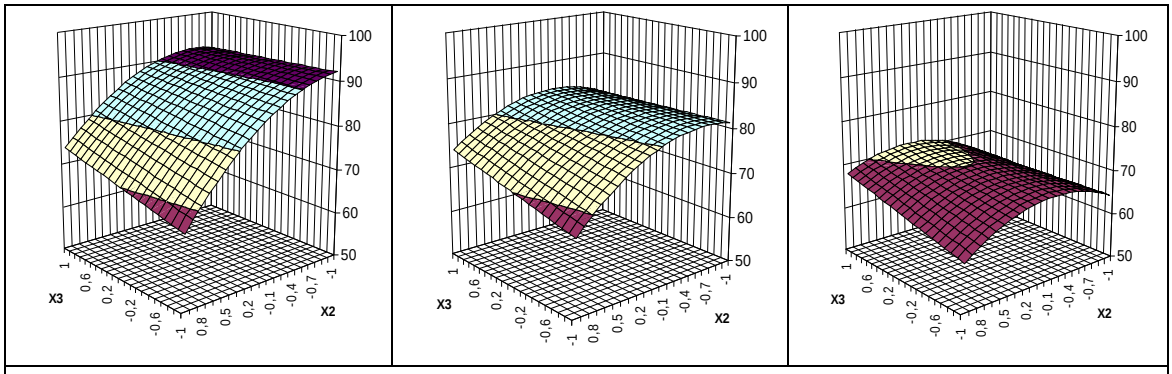
№ п/п	Faktoren			Zerfließeigen-schaft nach Suttard, mm	R Druck (Mitte), kgs	R Knick (Mitte), kgs	W, %
	X_1 Zeolith, %	X_2 B, %	X_3 Stärke, %				
1	0	0,70	0	190	520	93,3	41,4
2	20	0,70	0	118	430	63,3	35,5
3	0	0,80	0	210	466,7	60	42,5
4	20	0,80	0	130	390	63,3	37,0
5	0	0,70	0,4	175	550	90	38,8
6	20	0,70	0,4	110	516,6	66,6	37,7
7	0	0,80	0,4	180	446,7	76,7	37,5
8	20	0,80	0,4	127	403,3	63,3	37,5
9	0	0,75	0,2	180	580	90	38,8
10	20	0,75	0,2	120	510	70	35,5
11	10	0,70	0,2	123	645	80	35,0
12	10	0,80	0,2	200	490	75	35,8
13	10	0,75	0	172	670	80	35,5
14	10	0,75	0,4	170	590	80	38,0
15	10	0,75	0,2	171	605	80	38,5



x_1 =		
-1	0	1

Abb.1 Druckfestigkeitfläche

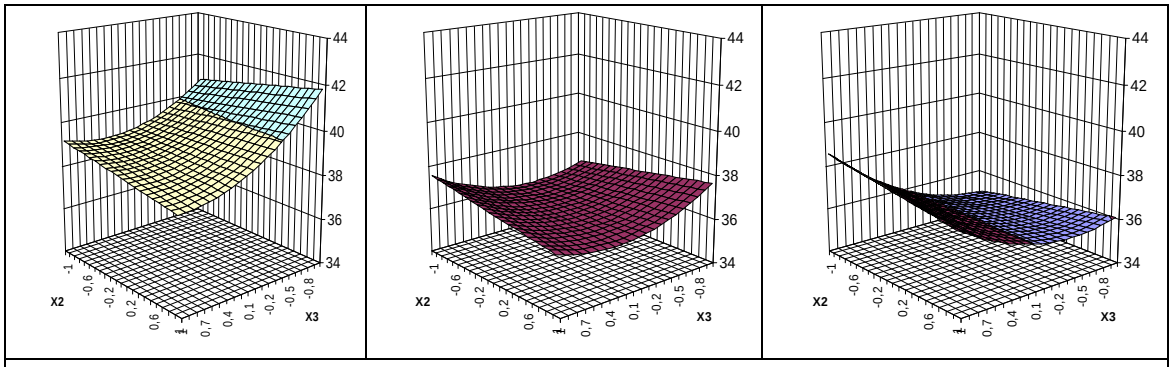
Bei der Erforschung der Druckfestigkeitfläche wurde ersichtlich, dass sich die Werte nur bei der veränderten Zeolithdosierung ändern. So entsprichr das Maximum dem Zeolithgehalt von 10% (x_1). Die Erhöhung des Wassergehalts bringt den erheblichen Verlust der Festigkeit mit sich. Stärke beeinflusst die Festigkeitwerte fast nicht, obwohl dadurch die Maximumzone unbedeutend höher wird, und die Minimumzone – niedriger /Abb.1/.



x_1 =		
-1	0	1

Abb. 2 Biegefestigkeitfläche

Die Analyse der Biegefestigkeit hat gezeigt, dass der Zeolithgehalt wie das Wasser diese Werte niedriger macht. Die Zugabe der Stärke erhöht die Festigkeit in der Minimumzone. Um die Festigkeit zu gewährleisten, muss man den Zeolithgehalt ganz präzise dosieren, ohne die Wassermenge zu erhöhen /Abb. 2/.



x_1 =		
-1	0	1

Abb. 3 Wasseraufnahmefläche

Die Analyse der Wasseraufnahmeflächen hat gezeigt, dass die Zugabe von Zeolith die Wasseraufnahme wesentlich erhöht /Abb.3/. Die Wasserzugabe verändert diesen Wert unwesentlich. Der Einfluss der Stärke ist ohne Zeolith am meisten ersichlich und führt zu geringerer Wasseraufnahme.

Die Gipsmuster wurden im Muffelofen nach der Methodik geprüft, die den Prüfungen mit Basalt und Glasrowing analog ist.

Im Ergebnis der durchgeführten Tests wurde es festgestellt, dass die Feuerbeständigkeit des Musters durch Einmischen von Zeolith im Umfang von 10-15% um 12-2% größer wird.

Durchgeführte Untersuchungen zeigen die Möglichkeit wesentlicher Erhöhung der physisch-technischen Eigenschaften (einschließlich der Feuerbeständigkeit) des GKBI-Kerns. Wir haben vor, die Untersuchungen zusammen mit den Spezialisten der Gesellschaft Knauf und dem Ukrainischen Forschungsinstitut für Brandschutz fortzusetzen.

Literatur

/1/ Tichelmann K., Pfau J., Becker K. Trockenbau Atlas. Einsatzbereiche, Sonderkonstruktionen, Gestaltung, Gebäude. Teil 2. Verlagsgesellschaft Rudolf Müller GmbH&Co.KG, Köln 2005. - 208 S.

/2/ Wachs P. Brandschutz im Detail. Band 1 – Trockenbau. Feuertrutz GmbH Verlag für Brandschutzpublikationen, Köln, 2009. - S.458

/3/ Sachartschenko P. W., Gawrisch O.M., Wolodin O.O**.** Verwendung der Bauerzeugnisse auf Basis der Gipsbindemittel als Brandschutzkonstruktionen. Naukowyj Visnyk UkrNDIPB, 2008.-№1(17).-S. 73-77. (Ukrainisch)

/4/ Sachartschenko P. W., Gawrisch O.M., Kalugina O.M., Wolodin O.O. Wege zur Erhöhung der Feuerschutzeigenschaften von tragenden Baukonstruktionen. Baumaterialien und -Erzeugnisse, 2009.- №2(55).- S. 23-25. (Ukrainisch)

/5/ Sachartschenko P.W., Gawrisch O.M., Startschenko O.Ju., Wolodin O.O**.** Methoden zur Erhöhung technischer Feuerschutzcharakteristika der Gipsbauplatten. Baumaterialien und -Erzeugnisse, 2009. - № 5-6 (58-59). – S. 22-23. (Ukrainisch)

/6/ Sachartschenko P. W., Lenga G., Gawrisch O.M., Piwen N.M. "Technologien und Warenkunde der Trockenbausysteme". Lehrbuch. KNUBA – K.: SPD Pawlenko, 2009. – 464 S. (Ukrainisch)

Verfasser:

Prof. Dr. Petro Sachartschenko Olga Kalugina

Kiewer Nationale Universität für Bauwesen und Architektur

Wosduchoflotskij Prospekt, 31

03680 Kiew, Ukraine

28 als **Vortrag**

Hans - Ulrich Kothe

Erfahrungen beim Einsatz industriell nachgestellter Gipsmörtel zur Sanierung historischer Bauwerke

Gipsmörtel werden schon seit Menschengedenken in verschiedensten Gegenden der Erde zur Errichtung von Bauwerken und besonders für deren schmückende Ornamente verwendet.
Sie erreichten bereits im 12. Jahrhundert ihre Blütezeit als besonderer Baustoff. Sicher spielte seinerzeit das lokale Vorkommen von Gips und die begrenzten Transportmöglichkeiten mit den damit verbundenen Kosten eine erhebliche Rolle bei der Auswahl der Baustoffe. Gut erhaltene Bauten aus dieser Zeit bestätigen die Wahl heute. Etwa ab der Mitte des 19. Jahrhunderts wurde ihre Anwendung durch die verkehrstechnische Vernetzung und damit einhergehende flächendeckende Verfügbarkeit anderer Baustoffe stark zurückgedrängt und damit geriet auch ein großer Teil des Wissens um die Gewinnung, Aufbereitung und Verarbeitung in Vergessenheit.
Nach den großen Zerstörungen des 2. Weltkrieges konzentrierten sich alle Bemühungen auf die Herstellung von Massenbaustoffen und in der ehemaligen DDR auch mit besonderem Augenmerk auf geringen Primärenergieeinsatz.
In der Mitte des 20. Jahrhunderts hatte so die Industrie kaum noch Nachfragen nach „Marmorgips“, „Estrichgips“, „Alaungips“ o.ä. zu verzeichnen, so dass in Deutschland die letzten Anlagen zur Produktion von Estrichgips in den 70er Jahren unwiederbringlich liquidiert wurden.
Leider war der letzte große Bauboom in Deutschland noch komplett von einem gewissen Übereifer geprägt, sofort mit bewährten Pauschallösungen aus dem Baukastensystemen der namhaften Hersteller die anstehenden Objekte zu bearbeiten. Die willigen Bauherren haben dies teilweise teuer bezahlt.
Zum Ende des 20. Jahrhunderts reifte jedoch die Erkenntnis, dass zum Erhalt vieler Gipsbaudenkmäler ein Ersatz vorhandener Gipsmörtel durch vermeintlich dauerhaftere zementhaltige „Universalmörtel“ nicht möglich ist. Dies betrifft sowohl Putz wie auch Mauer- und Fugenmörtel und ist nicht nur aus der Sicht eines möglichst originalen Erscheinungsbildes sondern besonders wegen der schädlichen bauchemischen Prozesse zu beachten. Die Fehleinschätzung bezüglich der Reaktionsfähigkeit hydraulischer Bindemittel im Kontakt zu gipshaltigem Mauerwerk hatte zu schweren Folgeschäden nach Instandsetzungsmaßnahmen geführt. [4].

Herstellung

In der gegenwärtigen Zeit sind nahezu alle Gipswerke von der Rohsteingewinnung (im Tagebau, auch Untertage oder bei Kraftwerken in Verbindung mit Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA- Gips) bis hin zu den Verladeeinrichtungen technologisch sehr stark vernetzt und allein darauf ausgerichtet, bestimmte Standardfertigprodukte in großer Menge herzustellen.
Um den Anforderungen der Umweltgesetze gerecht zu werden und Transportwege zu optimieren, werden dabei in der Regel geschlossene Anlagen auf engstem Raum verbunden. Nur so ist ein geschlossener Regelkreis für eine Produktion mit hohem, gleich bleibendem Qualitätsstandart umzusetzen.
Ältere Anlagen, auf denen man energieintensive Gipsprodukte (z.B. Estrichgips, Hochbrand) hergestellt hat, wurden durch die Entwicklung von neuen Baustoffen nicht mehr gebraucht und schlussendlich entsorgt.
Die neuen Anlagen beinhalten in den wenigsten Fällen Produktionsabschnitte, in denen diejenigen Gipsphasen entstehen oder enthalten sind, die uns aus den Überlieferungen

unserer Ahnen, den Analysen historischer Bausubstanz und den Erkenntnissen aus nachgebauten Feldbrandöfen bekannt sind.
Wenn die gesuchten Einzelkomponenten auch an irgend einer Stelle der komplexen Produktionsanlage vorhanden sind, so sind jedoch die in den Vorratssilos der Mischerei oder Verladung ankommenden Gipse vollständig auf Eigenschaften der Massen-Gipsputze oder Industriegipse ausgerichtet und für die speziellen Anforderungen im Denkmalschutz und bei der Sanierung, insbesondere für Mauerwerk und Außenbereiche, **nicht** geeignet.
Dennoch können bei einzelnen Aggregaten durch Schaffung von zusätzlichen Entnahmemöglichkeiten spezielle Gipsbrennstufen mit der gesuchten Phasenzusammensetzung gezielt abgezogen werden. In der richtigen Mischung kann damit ein Mörtel produziert werden, der einem historischen Mörtel in der Zusammensetzung und den Eigenschaften, wie zum Beispiel dem Körnungsanteil, sehr ähnlich ist. Dazu ist auch in modernsten Werken viel Handarbeit nötig, um die einzelnen Komponenten für den „Sanierungsgips-Trockenmörtel“ zusammenzutragen. [1]

Bild 1: Gipswerkkomplex in Ellrich

Abseits der Konzentration auf neue innovative Produkte für die „Zukunftsaufgaben“ fanden nur wenige eine Möglichkeit, in einer gewissen Hobbyforschung die nötigen Erkenntnisse zusammenzutragen, die für einen solchen Mörtel nötig sind. Eine zeitweise existierende Arbeitsgruppe der „historisierenden Hochtemperatur-Gipsbrenner“ um Dr. Günther Lucas war hierfür ein erster Anlaufpunkt.
Daneben ist auch die Herstellung von Mörteln aus Standartkomponenten mit Zuschlägen von Kalksteinkörnungen und Kalksteinmehl mit Eignung für Gipsmauerwerk möglich. Ein gemeinsames Entwicklungsprojekt unter Leitung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt führte zu einem „Modulsystem“ für angepasste Mörtel. [2]
In jedem Fall ist eine sehr strikte Qualitätskontrolle sowohl bei der Gewinnung der Einzelkomponenten wie auch beim Trockenmörtel nötig, zumal hier die geschlossenen Kreisläufe der Anlagen unterbrochen werden und damit mögliche Quellen für Abweichungen entstehen können. Anwendungsbezogen (statische Relevanz bei Mauermörtel) kann auch eine Fremdüberwachung oder eine Zulassung im Einzelfall für die Mörtel notwendig sein, wobei hier bei der Auswahl der überwachenden Einrichtung eine besondere Erfahrung mit Gipsbaustoffen verlangt werden muss.

Der Vorteil dieser industriellen Mörtel liegt in der freien Verfügbarkeit.
Parallel zu diesen fertig konfektionierten Mörteln wird auch nach historischem Vorbild auf originalen oder nachgestalteten Anlagen (Bad Windsheim, Hundisburg, Dorste, Neuhof…) Gips für Restaurationen gebrannt [3]. Hierbei begrenzt jedoch der logistische und personelle Aufwand die freie Verfügbarkeit für alle Anwendungen.

Bild 2: feierliche Inbetriebnahme des Feldbrandofens in Neuhof

Anwendung

Seit Anfang der 90er Jahre wurde im Südharzer Gipswerk am Thema „Historischer Gipsmörtel“ gearbeitet. Vereinzelt auftauchende Fragen nach bestimmten Gipsen mussten immer wieder abschlägig beantwortet werden. Häufig wurde die fertig angepasste Mischung verlangt, die nur mit Wasser angerührt werden muss und in Farbe und Optik dem Originalbefund gleichwertig war. Das jeder nachgestellte Mörtel immer ein Kompromiss sein wird, musste auch den ausschreibenden Stellen vermittelt werden. So reifte die Erkenntnis, dass die industrielle Vorfertigung der Mörtel selten zu 100% die Anforderungen erfüllen kann, jedoch ein hoher Qualitätsstandart vorgelegt wird, der bei der Anpassung auf das jeweilige Bauvorhaben eine Sicherheit gibt.
Erste kleine „namenlose“ Versuchsflächen wurden mit Mischungen der SHG ab 1995 erstellt. Unter Zeitdruck musste 1997/98 eine Rezeptur für die Sanierung der Hospitalkirche anlässlich der Goeckingk - Festtage erstellt werden. Bis zum ersten Konzert hatte der Putz in Schichtdicken bis teilweise 15 cm keine ausreichende Zeit zum Austrocknen, aber dieses Objekt bietet auch heute nach über 10 Jahren noch ein ansprechendes Ambiente für Hochzeiten, Konzerte oder Ausstellungen.

Bild 3: undefinierbarer Putzgrund

Bild 4: noch feuchte Flecken bei der Eröffnung

Da die industriellen Gipse fast ausnahmslos mit Gas als Brennstoff gebrannt werden, fehlt den so hergestellten Mörteln grundsätzlich die häufig auch farbgebende „Aschekomponente“. Sehr häufig resultierte die Gipsmörtelfarbe in erster Linie aus einem speziellen regionalen Vorkommen, welches heute meist erschöpft ist, zumindest aber aus Naturschutzgründen nicht mehr zur Verfügung steht. Seltener ist die Färbung durch gezielten Zuschlagzusatz erreicht worden. Eine generelle Durchfärbung der Gipsmörtel ist in der Überlieferung nicht bekannt.
Während die Mörtel bei Kleinobjekten nach wie vor per Hand verarbeitet werden, kann an bestimmten größeren Objekten durchaus die Forderung nach moderner Maschinenverarbeitung bestehen. Speziell bei der Verarbeitung von Putzen mit groben Körnungen > 5 mm sind nicht alle herkömmlichen Maschinen geeignet. Hier sind objektbezogen spezielle Techniken zu entwickeln, um den Mörtel nahezu identisch erscheinen zu lassen.

Bild 5: trocken eingerührte grobe Gips-Körnung (Beutel) ermöglicht eine optisch angepasste Putzstruktur trotz Verarbeitung mit einer Putzmaschine

Bild 6: Grobkornzuschlag als besonderes Gestaltungselement im Außenputz der Dorfkirche Hörningen/ Südharz

Auf den Einsatz von modernen Bauzusatzstoffen wie etwa Stärkeether, Luftporenbildner, Dispergierpulver, Methylcellulose, Verzögerer, Hydrophobierungsmittel u.ä. wird bei den Denkmal-Gipsen wie im historischen Vorbild weitgehend verzichtet, kann aber je nach Exposition durchaus eine sinnvolle Eigenschaftsverbesserung bewirken.
Hierzu müssen sich im speziellen Fall Auftraggeber und dem Denkmalpfleger abstimmen. Die „Feinabstimmung“ kann letztendlich nur am konkreten Objekt vor Ort durch Bemusterung erfolgen. Dies gilt bei den individuell gefertigten „Werkstattmischungen“ der Restaurationswerkstätten gleichermaßen.
Während der Naturgipsmörtel aus dem Südharzer Gipswerk Ellrich sehr weiß ist, wird an den meisten Objekten eine farbliche Anpassung gewünscht. Beim partiellen Verfugen im Bestand ist dies von besonderer Bedeutung, da häufig nur Ergänzungen bei Erhalt des noch vorhandenen historischen Bestandes gewünscht ist. Allerdings ist dies auch wieder ein Kompromiss zwischen Erhalt und Standzeit bis zur nächsten Sanierung. Dünnste Schichtergänzungen überdauern je nach Bewitterung erfahrungsgemäß nur eine kurze Zeit. Allerdings lassen sich aus einem weißen Mörtel nahezu alle hellen Farbschattierungen abmischen.

Eine ausreichende Festigkeitsreserve ist hierfür vorhanden, Muster für Prüfungen sind jedoch erforderlich, da die Pigmentarten sehr unterschiedlich auf die Festigkeitsentwicklung und Wasserbeständigkeit Einfluss nehmen.

Bild 7: Mit Natursand angepasster Fugenmörtel an der Nicolai-Kirche in Herzberg

Aus der Bauzustandsuntersuchung, die jeder denkmalgerechten Sanierung vorangehen muss, ist häufig auch eine Feuchte- oder Salzbelastung bekannt, die meist durch die vorangegangenen Maßnahmen nie ganz beseitigt werden kann.
In solch einem Fall kann es mitunter sinnvoll werden, das Farbkonzept zu überdenken. Farbschattierungen durch hygroskopische Feuchteflecken sind auf eingefärbten Mörteln deutlicher zu sehen als auf weißem Grund.

Bild 8: durchschlagende Salzflecken auf schwach bräunlichem Putz (Rechteck) und weißem Putz (aufgekämmter Grundputz unten)

Nicht so deutlich ist dieser Effekt bei Verfugungen von Natursteinmauerwerk. Starke Einfärbungen sind jedoch ebenfalls empfindlich, wenn Feuchte aus dem Mauerwerk

den Mörtel durchdringt. Sobald gelöste Salze und oder gelöster Gips an der Oberfläche auskristallisieren, entsteht ein weißer Saum, der natürlich auf einem dunklen Untergrund recht deutlich zu sehen ist.
Eine ganz besondere Bedeutung beim Einsatz von fertigen Gipsmörteln liegt in der Zusammenarbeit mit dem Verarbeiter und verantwortlichen Restaurator.
Viele Eigenschaften des Mörtels können im Labor und Technikum bei der Produktentwicklung ermittelt und getestet werden. Gerade aber in den Verarbeitungseigenschaften ergeben sich objektabhängig teilweise erhebliche Unterschiede zu den Laborerfahrungen und Schulmeinungen. Dies trifft sowohl auf Temperaturen, bei denen eine Verarbeitung möglich ist wie auch auf Schichtdicken und Konsistenzen zu.
Auf der andern Seite ist in der Sorgfalt der Vorbereitung der Baustelle und der Sauberkeit der Flächen und Kontaktbereiche zum Mörtel ein erheblicher Faktor für den Erfolg eines Bauvorhabens zu sehen, wird doch heute häufig mit wieder verwendeten Steinen gearbeitet, während bei der Erstellung des Gebäudes in der Regel neue saubere Steine eingesetzt wurden.
Die Dauerhaftigkeit einer Fugensanierung bleibt nur gering, wenn ein noch so guter Mörtel mittels Spritz- oder Strahlverfahren auf losen Mörtel oder Pflanzenreste aufgetragen wird.
Mörtelergänzungen erfordern ein besonderes Einfühlungsvermögen des Ausführenden, da hier die „Handschrift“ eines heute unbekannten Meisters nachvollzogen werden muss und das noch mit einem nicht identischen Mörtel.

Bild 9: originaler Fugenmörtel und 2 Ergänzungen aus 3 verschiedenen Zeitepochen an der St. Vicelin-Kirche in Ratekau

Entgegen der häufig noch anzutreffenden Meinung, dass Gips keinerlei Feuchtigkeit ausgesetzt werden darf, zeigen die Erhaltungszustände einzelner Objekte, dass auch erdberührte Gipsmauern nicht schlechter erhalten sein müssen als Mauern mit anderen Mörteln. Ein Beispiel hierfür sind die Stützmauern am Schlossberg in Stolberg. Jedoch ist bei derartigem Bestand unbedingt eine gründliche Säuberung der Fugenbereiche erforderlich, da sonst in relativ kurzer Zeit die Pflanzen wieder einen Weg durch die dünnen Gipsschichten finden.

Bild 10 und 11: Stützmauern am Schlossberg in Stolberg/Harz vor der Sanierung. Auf der Rückseite der Mauer anliegendes Erdreich ermöglichte sogar das Wachstum von kräftigen Bäumen (links).

Gerade beim Saniermörtel für Gipsmauerwerk zeigt sich einmal mehr die Doppelbedeutung des Begriffes „*Denkmalpflege“.* Die Anwendung dieser Mörtel erfordert vom Hersteller nicht nur eine kontrollierte Herstellung und Produktpflege sondern auch eine sorgsame „Pflege“ neuer Anwender. Wünschenswert wäre eine rechtzeitige Einbindung erfahrener Spezialisten in die vorbereitende Planung der Sanierung von Objekten mit Gipsmörteln. Einen Grundstock zur Bewertung und Einschätzung der Herangehensweise bei der Bearbeitung von Sanierungsvorhaben an Objekten mit Gipsmörteln liefert das Wta-Merkblatt 2-11-07/D [4]. Voraussetzung ist in jedem Falle das Erkennen eines Gipsmörtels im historischen Bestand.
Bis dann in der regionalen Presse Erfolgsmeldungen wie „Blasii- Kirche ist gerettet“ oder „Jetzt ist es wieder ein Schloss“ stehen, ist es immer ein langer gemeinsamer Weg der am Bau beteiligten, den es lohnt zu gehen.

Literatur:
[1] Kothe, Hans-Ulrich: Historischer Gipsmörtel-Einsatz bei der Sanierung der St.-Blasii-Kirche Nordhausen; 8.Südharz-Symposium16.-17.09.2005; Umweltakademie Nordthüringen e.V. 2005
[2] ZMK&DBU: Optimierung und Erprobung dauerhafter Gipsmörtel für die Instandsetzung umweltgeschädigter historischer Bauwerke; Abschlusskolloquium zum DBU-Projekt AZ 18320 am 13.07.2005; Zentrum für Umweltkommunikation der DBU; Osnabrück 2005
[3] Lenz, Roland: Einsatz von Hochbrandgips in der Denkmalpflege; 2. Hundisburger Kalk-, Gips- und Backsteintage 10.-11.05.2005; Technisches Denkmal Ziegelei Hundisburg 2005
[4] WTA-Merkblatt 2-11-07/D (2007): Gipsmörtel im historischen Mauerwerksbau und an Fassaden. Fraunhofer IRB-Verlag. Stuttgart 2007

Verfasser:

Dr.-Ing. Hans-Ulrich Kothe
Südharzer Gipswerk GmbH
Pontelstraße 3

D - 99755 Ellrich

Die Traditionelle Hochbrandgipstechnologie in der Wiederbelebung und Anwendung

Hundisburger Baustoffmanufaktur
Jacob- Bührer Str. 2
D - 39343 Hundisburg

Tel.: 03904- 42835
Fax: 03904- 464530

Mail: verwaltung@ziegelei-hundisburg.de

als Hersteller von traditionell gebranntem Hochbrandgips im gewerblichen Manufakturbetrieb

Architekt Dipl. Ing. Gerd Srocke
Unter den Weiden 6
D - 38820 Halberstadt

Tel.: 03941- 605475
Fax: 03941- 605476

Mail: g.srocke@arcor.de

als Fachberater der Hundisburger Baustoffmanufaktur bei der Anwendung von Hochbrandgips und Hochbrandgipsprodukten

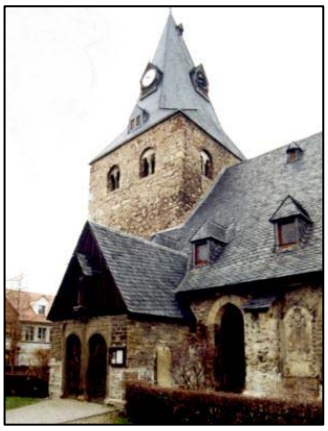
1. Hochbrandgips oder Gips - nur ein Wortspiel ??

- Gips als Bindemittel, Innenputze, Estriche, Stuckgipse oder Spachtelmasse stellt einen Baustoff dar, der heute aus der Öffentlichkeit nicht mehr weg zu denken ist. Der Baustoff Gips bildet die Grundlage für eine Vielzahl von Plattenerzeugnissen. Den Bauschaffenden begegnet dieser Baustoff täglichen bei der Ausführung verschiedener Arbeiten. In diesem Zusammenhang wird streng darauf geachtet, dass der Einsatz **nicht** im Außenbereich bzw. in einer feuchten Umgebung erfolgt. Eine Anwendung mit statisch tragenden Eigenschaften wird ausgeschlossen.

Rathaus Lüneburg

- Wie kann es dann sein, dass Bauwerke bereits vor vielen Jahrhunderten mit einem Gipsmörtel erbaut wurden, ständig der Bewitterung widerstanden haben und statische Belastungen aufnehmen. Diese Bauwerke weisen auch heute noch einen guten Bestand auf. Fest zu stellen ist des weiteren, dass bei sach- und fachgerechter Instandsetzung und Unterhaltung diese Gebäude die Möglichkeit haben auch weiterhin bestehen zu können.

- Der augenscheinlich bestehende Widerspruch lässt sich wie folgt aufklären. Aus bestimmten Gipsgesteinen, die in der Natur vorkommen, wird unter Zufuhr von Energie das gebundene Wasser ausgetrieben. Ein Vorgang der seit je her zu dem Gipspulver führt, das so vielfältige Verwendung finden kann. Die unterschiedlichen Anwendungen lassen sich nach heutigem Kenntnisstand vor allem in den realisierten Temperaturbereichen begründen. Modernen Gipse werden bei ca.150 bis 200 °C entwässert. Die historischen Hochbrandgipse wurden bei ca. 750 bis 900 ° C entwässert. Diese Temperaturunterschiede bedingen die zu erreichende Qualität mit den erforderlichen statischen Werten und der notwendigen Witterungsbeständigkeit. Natürlich handelt es sich immer um Gipsprodukte die einer entsprechenden Löslichkeit (2,5 g/l Dihydrat bei 20 °C) unterliegen. Die bereits angesprochenen Brenntemperaturen haben auf die Löslichkeit einen wesentlichen Einfluss.


Johanniskirche Wernigerode

- Die Vielzahl von bedeutenden Bauwerken, die mit Hochbrandgips errichtet wurden und seit vielen Jahrhunderten Bestand haben, dürften als Beleg für die hervorragenden Eigenschaften sein.

In meinen folgenden Ausführungen werde ich auf den Hochbrandgips eingehen. Die einzelnen Entwässerungsphasen zur Entstehung des Hochbrandgipses sind in der Literatur eindeutig beschrieben. Ich werde an dieser Stelle auf die Erläuterung vertiefender bauchemischer Zusammenhänge verzichten.

„Der Hochbrandgips“ - der Versuch einer Definition

Als Hochbrandgips wird heute Estrichgips bezeichnet der im Temperaturbereich von ca. 750 bis 900 °C gebrannt bzw. entwässert wird. Der Hochbrandgips besteht zu einem großen Anteil aus Anhydrit II. Auf Grund des technologischen Brennvorganges ist davon aus zu gehen, dass ein Gemisch aus verschiedenen Entwässerungsphasen entsteht. Dieser Mischbrand führt zu dem reaktionsfähigen Gipsmörtel, den wir an einer Vielzahl von historischen Gebäuden finden.

„In der Hundisburger Baustoffmanufaktur wird heute nach historischen Vorgaben Hochbrandgips entwässert bzw. gebrannt.“

2. Aus der Geschichte des Hochbrandgipses

- Erste Anwendungen von gebrannten Gips sind in Kleinasien um 9.000 v. Chr. belegt
- Die Cheopspyramide von Gizeh wurden um 2.800 v. Chr. mit Gipsmörtel errichtet.
- Auf Kreta sind Gipsestriche (Hochbrandgipse) nachgewiesen.
- In Griechenland und Äthiopien sind gebrannte Gipse für Bauarbeiten belegt.
- Vitruv spricht in „de architectura“ von der Verwendung von Gips und Kalk als Mörtel bei der Errichtung von Bauwerken.
- Im Mittelalter sind vermehrt Anwendungen von gebranntem Gips in Italien, Frankreich und Deutschland belegt. Gerade im Harzbereich ist eine Vielzahl von historischen Gebäuden bekannt. Die Anwendung des Hochbrandgipses als Maurermörtel oder Stuckgips belegen die vielfältige Verwendung bei den Bauarbeiten.

Gipssieder

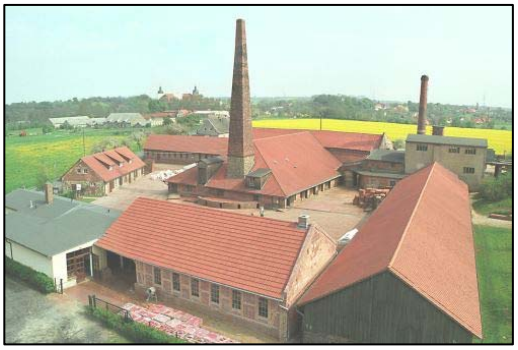
- Mit der weiteren Verbreitung von Zemente als Bindemittel wird die Verwendung des Gipses eingeschränkt. Die guten Eigenschaften des Hochbrandgipses geraten so Stück für Stück in Vergessenheit.
- Im 19. Jh. kann davon ausgegangen werden, dass die Verwendung von Hochbrandgips nicht mehr bzw. nur noch in sehr geringem Umfang stattfindet. Es gerät so auch die Herstellung des Hochbrandgipses in Vergessenheit.
- Gleichzeitig werden Schadensbilder bei Sanierungsarbeiten beschrieben, die auf die Verwendung von Zementen (hydraulischen Bindemitteln) bei Anwesenheit von historischem Gipsmörtel zurück zu führen sind.
- Seit gut 100 Jahren ist man bemüht, dem Auftreten von Treibmineralen (Ettringit und Thaumasit) entgegen zu wirken.
- In den 80iger Jahren des 20. Jh. begann man im Südharz Versuche mit dem Nachstellen des historischen Hochbrandgipses in traditioneller Brenntechnologie.

– Mit Beginn des 21. Jh. werden die Forschungs- und Entwicklungsbemühungen um mögliche Sanierungsverfahren verstärkt. Es ist hier festzustellen, dass auf Grund von Schadenbildern ein erheblicher Entwicklungsdruck bestand bzw. besteht.

– Die Wiederbelebung der historischen Hochbrandgipstechnologie kann in diesem Zusammenhang als ein wichtiger Schritt angesehen werden. Bei Arbeiten im gipshaltigen Mauerwerk besteht so die Möglichkeit bei gegebener Materialgleichheit die Bildung von Treibmineralen auszuschließen.

3. Die Anfänge des Gipsbrennens in der Hundisburger Baustoffmanufaktur

Die Hundisburger Baustoffmanufaktur als Bestandteil der Ziegelei Hundisburg kann auf eine lange Tradition beim Brennen von Ziegelprodukten verweisen. Gerade die Beherrschung der thermischen Prozesse ist als Voraussetzung für das Brennen von Gipsgestein anzusehen.



Ziegelei Hundisburg

Im Jahr 2001 wurde seitens des Landesamtes für Denkmalpflege und Archäologie des Bundeslandes Sachsen- Anhalt angefragt, ob sich die Akteure der Hundisburger Baustoffmanufaktur dem historischen Gipsbrennen widmen können. Mit der Entscheidung für den historischen Hochbrandgips wurde ein neuer Weg begonnen.

Seitens Herrn Dr. Danzel vom Landesamt konnte ein Restaurator (Herr R. Lenz) in den Entwicklungsprozess einbezogen werden. Es begann ein intensiver Prozess der Vorbereitung (Literaturrecherchen, Ofenbau und Probebrände, etc). Die Ergebnisse wurden umfassend materialtechnisch begleitet. Die notwendigen Statischen Kennwerte wurden ermittelt und diskutiert.

Arbeiten am Gipsofen

Im Jahr 2002 konnte der erste Gipsbrand nach historischen Vorgaben durchgeführt werden. Auf Grund der guten Ergebnisse wurde die Herstellung von Hochbrandgips weiter ausgebaut. Mit den erreichten Ergebnissen konnten Anwender aus der Praxis auf die Möglichkeiten des Hochbrandgipses aufmerksam gemacht werden. Erste Anwendungen erfolgten im Neuen Museum Berlin und bei der Sanierung der Dorfkirche St. Andreas in Großörner (2003).

Es ist festzustellen, dass die Hundisburger Baustoffmanufaktur der einzige Hersteller (in Deutschland) ist, der den Hochbrandgips in einem kontinuierlichen thermischen Prozess nach historischen Vorgaben brennt und einer gewerblichen Anwendung bereitstellt.
Der aktuelle Stand der Entwicklung in Sachen Hochbrandgips und Hochbrandgipsprodukte wird alle zwei Jahre der Öffentlichkeit bei den traditionellen Hundisburger Kalk-, Gips- und Backsteintagen bekannt gegeben und diskutiert. Am 25.05.2011 ist es wieder so weit. Ich möchte Sie hierzu einladen.

4. Der Stand der derzeitigen Entwicklung
Die Hochbrandgipsprodukte der Hundisburger Baustoffmanufaktur

Die Hochbrandgipsprodukte der Hundisburger Baustoffmanufaktur sind derzeit vor allem regional geprägt. Wir verstehen darunter, dass das Rohgestein aus verschiedenen Abbaugebieten stammt.

Die Produkte:

Hochbrandgips „Keuper“	- Keupergips aus dem Gipsbruch „Sulzheim“ Unterfranken
Hochbrandgips „A 3“	- Zechsteingips aus dem Gipsbruch „Osterode“ / Südharz
Hochbrandgips „SH 1“	- Zechsteingips aus dem Südharz
Mabel- Cement	- Marmorgips aus Alabaster aus „Volterra“ / Italien

Die Hochbrandgipse werden bei Temperaturen von ca. 900 ° C gebrannt bzw. entwässert. In der weiteren Verarbeitung erfolgt, nach einer Abkühlphase, die Zerkleinerung des Brenngutes. Es sind Mahlfeinheiten von 500 µm bis zu mehreren Millimetern möglich. Der Bedarf der Bauherren kann hier in einem sehr großen Umfang gedeckt werden. Neben den Mahlfeinheiten werden in der Hundisburger Baustoffmanufaktur verschiedene Sieblinien sichergestellt.
Die Handwerker sind auch hier gefragt die zu verbauende Qualität zu bedenken und anzugeben. In Abstimmung mit der Hundisburger Baustoffmanufaktur kann so ein optimaler Hochbrandgips bereitgestellt werden.

Als „Mabel – Cement“ wird ein Gipsprodukt bezeichnet, das in einem speziellen Brennverfahren hergestellt wird. Er wurde in der Hundisburger Baustoffmanufaktur auf Anforderung der Bauherren des „Neuen Museums“ in Berlin nach historischen Vorgaben neu entdeckt. Der „Mabel – Cement“ entsteht in einem doppelten Brennverfahren unter Zugabe von Alaun. Die Beherrschung dieser Technologie stellt eine besondere Herausforderung dar. Die erreichbaren Ergebnisse im Bezug auf die Oberflächen und Festigkeiten zeigen die Außergewöhnlichkeit dieses Materials.

Materialkennwerte nach 56 Tagen:

Hochbrandgips „Keuper“:

Rohdichte:	1,8 g/cm³
Druckfestigkeit:	12 – 18 N/mm²
Biegezugfestigkeit:	3 – 5 N/mm²
E-Modul:	11.000 – 17.000 N/mm²
Mahlfeinheit:	0 – 4 mm
ph-Wert:	ca. 11
Versteifungsbeginn:	200 - 400min (in Abhängigkeit von der Verarbeitungstechnologie)
Versteifungsende:	400 – 600 min (in Abhängigkeit von der Verarbeitungstechnologie)

Hochbrandgips „A 3“:

Rohdichte:	ca. 1,6 g/cm³
Druckfestigkeit:	12– 15 N/mm²
Biegezugfestigkeit:	3 – 4 N/mm²
E-Modul:	10.000 – 15.000 N/mm²
Mahlfeinheit:	0 – 4mm
ph-Wert:	ca. 11
Versteifungsbeginn:	10 – 20 min (in Abhängigkeit der Verarbeitungstechnologie)
Versteifungsende:	50 – 100 min (in Abhängigkeit der Verarbeitungstechnologie)

Hochbrandgips SH1:

Rohdichte:	ca. 1,7 g/cm³
Druckfestigkeit:	ca. 21 N/mm²
Biegezugfestigkeit:	ca. 4,6 N/mm²
E- Modul:	ca. 14.500 N/ mm²
Mahlfeinheit:	0 – 4 mm²

(die angegebenen Werte wurden in Eigenprüfung ermittelt)

„Mabel – Cement”:

Weißgrad:	87 - 94
Yellowness-Index:	2 – 3
Ritzhärte nach Mohs:	2 – 3
Wasseraufnahme:	6 M-%
Rohdichte:	1,9 g/cm³
Druckfestigkeit:	40 N/mm²
Biegezugfestigkeit:	7 N/mm²
Mahlfeinheit:	500 µm
ph-Wert:	ca. 6,2
Versteifungsbeginn:	4 – 6 h
Versteifungsende:	9 – 11 h

Weiterführende Angaben zu den Hochbrandgipsprodukten entnehmen Sie bitte der Webseite der Hundisburger Baustoffmanufaktur (www.ziegelei-hundisburg.de).

Die angegebenen Hochbrandgipsprodukte können als Putz- und Maurermörtel verwendet werden. Weitere Anwendungen erfolgen als Estrichgips und zu Stuckarbeiten.

5. Die Verarbeitung von Hochbrandgips zu den Bauarbeiten

Neben der traditionellen Herstellung des Hochbrandgipses legt die Hundisburger Baustoffmanufaktur viel Wert auf eine handwerkliche Verarbeitung. Ein traditionell hergestelltes Produkt bedingt eine handwerkliche Verarbeitung.
Die Bauhandwerker im Bauhauptgewerk können oft nicht auf Kenntnisse zur Verarbeitung des Hochbrandgipses zurückgreifen. Es zeigt sich hier, dass der Verlust eines Materials auch zum Verlust der handwerklichen Kenntnisse geführt hat. Der Versuch eines Vergleiches zum Stuckateurhandwerk hilft hier nur bedingt weiter. Die Hundisburger Baustoffmanufaktur bemüht sich an dieser Stelle die Bauhandwerker zu unterstützen. Das Angebot einer Einweisung wird sehr oft angenommen.

Es ist immer wieder festzustellen, dass die Handwerker bei der Verarbeitung von Hochbrandgipsprodukten Vergleiche zum Kalk- oder Kalkzementmörtel anstellen. Aber auch die aktuelle Entwicklung der weiteren Mechanisierung im Bauhandwerk steht der handwerklichen Verarbeitung der Hochbrandgipsprodukte entgegen.
Im Verlauf einer Einweisung werden allgemeine Informationen zum Hochbrandgips vermittelt. Des weiteren erfolgt das Anmischen des Hochbrandgipses unter Beachtung der gegebenen Baustellenbedingungen. Hier gilt es die Wasserqualität und -temperatur zu beachten. Die Werkzeugbeschaffenheit wird im Bezug auf mögliche Verschmutzungen bewertet. Ausschlaggebend sind in jedem Fall die vorgegebene Anwendung und mögliche statische Vorgaben. Die entsprechenden Vorgaben sind von den am Bau Beteiligten in der Vorbereitung der Baumaßnahme zu klären.

Das angetroffene Engagement der Bauhandwerker ist hier im Besonderen gefragt und zeigt, dass die Hochbrandgipsprodukte bei den Bauarbeiten in handwerklicher Anwendung möglich sind. Die erreichten Qualitäten belegen die Richtigkeit des eingeschlagenen Weges.

6. Anwendungsbeispiele

- Neues Museum Berlin
- Dorfkirche St. Andreas zu Großörner
- St. Johanniskirche zu Wernigerode
- Rathaus Lüneburg
- Kirche Breitenbach
- Dorfkirche Hain
- Kirche St. Bonifacii Athenstedt
- Kirche St. Marien Dedeleben
- Kirche St. Martin Kehmstedt
- Kirche Eschenbergen
- Burchardikloster Halberstadt

Neues Museum Berlin

Einbau von Fußbodenestrich mit Hochbrandgips Keuper M

Dorfkirche St. Andreas zu Großörner

Fassadensanierung am Kirchturm (1. Bauabschnitt) mit Hochbrandgips A 3

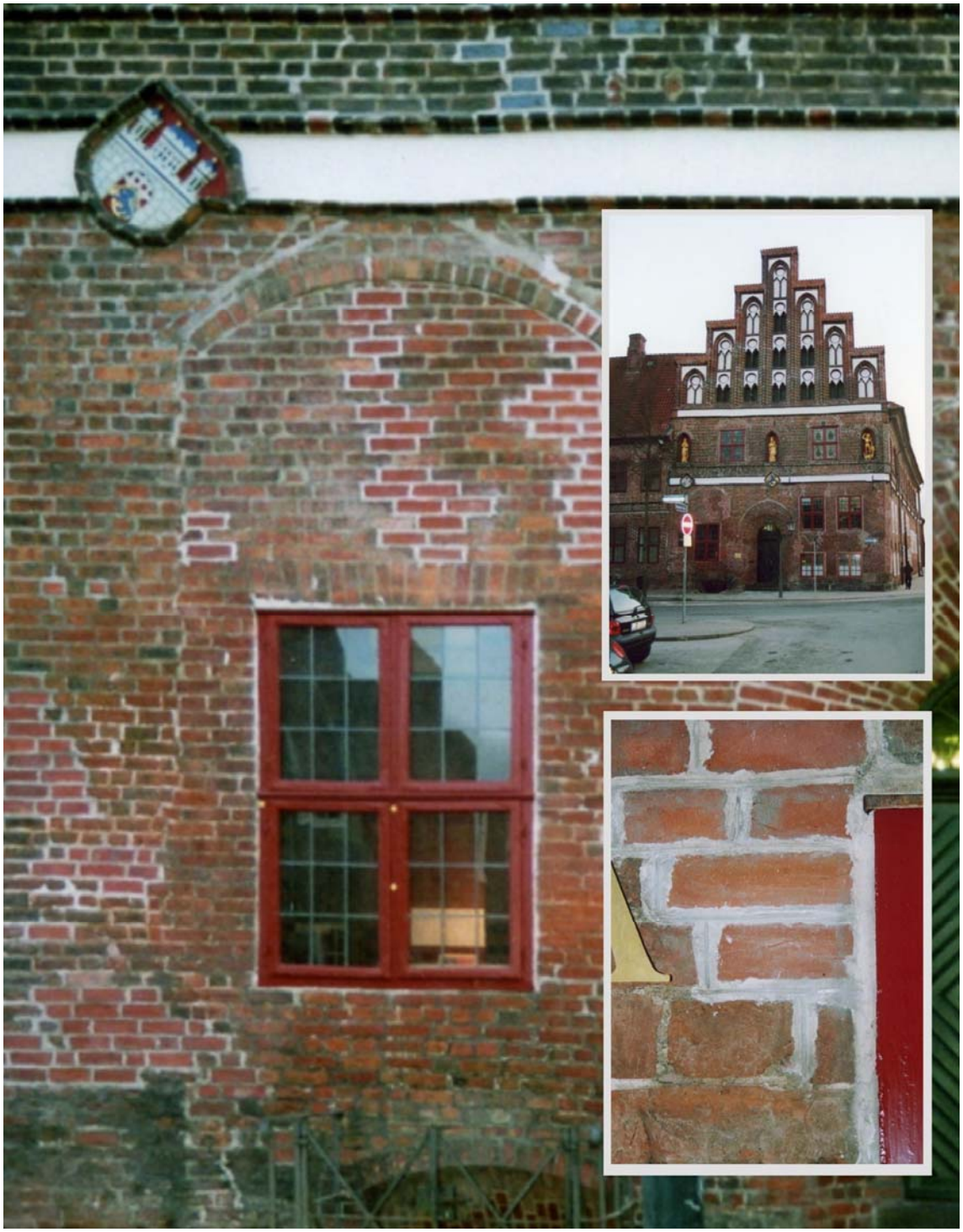
St. Johanniskirche zu Wernigerode

Verputz östliche Turmfassade mit Hochbrandgips Keuper

Rathaus Lüneburg, Kämmereigebäude

Sanierung/ Erneuerung von Pfeilern mit Hochbrandgips Keuper M

Rathaus Lüneburg, Gerichtslaube



Fassadensanierung/ -restaurierung mit Hochbrandgips Keuper M

Kirche Breitenbach

Innenverputz mit modifiziertem Hochbrandgips A3 und Zuschläge

Kirche Eschenbergen

Erneuerung Fußboden (Schachbrettmuster, fugenlos) mit Hochbrandgips A 3

Kirche St. Bonifacii Athenstedt

Fassadensanierung und Neuverputz des Kirchturms mit Hochbrandgips Keuper

Kirche St. Marien Dedeleben

Sanierung Turmmauerwerk, Verputz Ostseite mit Hochbrandgips

Kirche St. Martin Kehmstedt

Erneuerung des Fassadenputzes mit Hochbrandgips Keuper

Kirche St. Martin Kehmstedt

Sanierung/ Rückbau einer Treibmineralbildung durch Verpressarbeiten (Traßkalk) mit Hochbrandgips Keuper

Dorfkirche Hain

Neuverputz der Apsis mit Hochbrandgips Keuper

Burchardikloster Halberstadt

Historische Dachdeckerarbeiten mit Hochbrandgips Keuper M

Gerd Srocke
Architekt und Fachberater der Hundisburger Baustoffmanufaktur

H. Twelmeier, H. Budelmann

Dauerhaftigkeitsprognose der Verfugung von gipshaltigem historischem Mauerwerk

Fast jede Erhaltungsmaßnahme an historischem Mauerwerk beinhaltet eine Fugensanierung. Der eingebrachte Verfugmörtel übernimmt dabei vor allem den Witterungsschutz der Fassade. Die Dauerhaftigkeit des Mauerwerks kann aber nur dann langfristig gewährleistet werden, wenn der Mörtel und der Stein-Mörtel-Verbund rissfrei bleiben. Es genügt also nicht, wenn der Verfugmörtel selbst witterungsbeständig ist. Im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit stellt die Verbundzone Fugenmörtel/Steinflanke die Schwachstelle im Mauerwerk dar.

Für ein zu sanierendes Mauerwerk sollte deshalb nur ein an die Eigenschaften des Steins optimal angepasster Fugenmörtel verwendet werden. Insbesondere die thermischen und hygrischen Dehnungen, die aus der Beanspruchung des Mauerwerks durch Witterungseinflüsse resultieren, erzeugen Eigenspannungen im Mauerwerk. Überschreiten diese die jeweiligen Baustoffwiderstände führt das zur Rissbildung. Durch das Kriechen und Relaxieren des Mörtels werden auftretende Spannungen zumindest teilweise wieder abgebaut. In diesem Zusammenhang ist gipshaltiges Mauerwerk besonders interessant. Der enthaltene Gipsmörtel weist trotz seiner Wasserlöslichkeit /1/ und des starken Feuchteeinflusses auf seine mechanischen Eigenschaften (Abb. 1) häufig eine besonders hohe Dauerhaftigkeit auf, die sogar jene von Kalk- oder Kalk-Zementmörteln übertrifft. Dies ist auf das ausgeprägte viskoelastische Verhalten von Gipsmörtel, das sich im Mauerwerk spannungsreduzierend auswirkt, zurückzuführen.

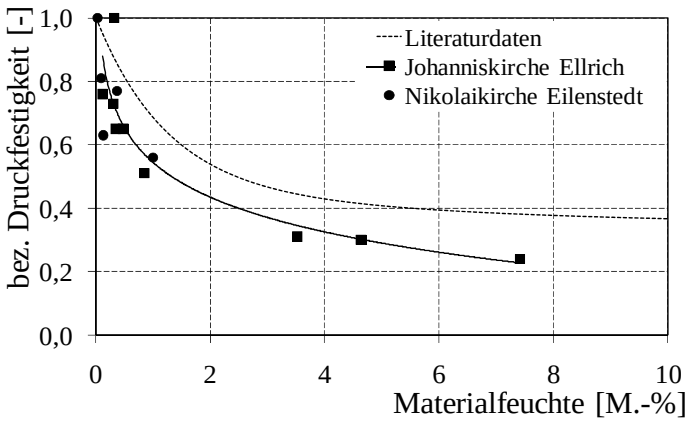


Abb. 1:
Einfluss der Materialfeuchte auf die Druckfestigkeit historischer Gipsmörtel, die Druckfestigkeit ist auf die Festigkeit in getrocknetem Zustand bezogen.
Literaturdaten aus /2/

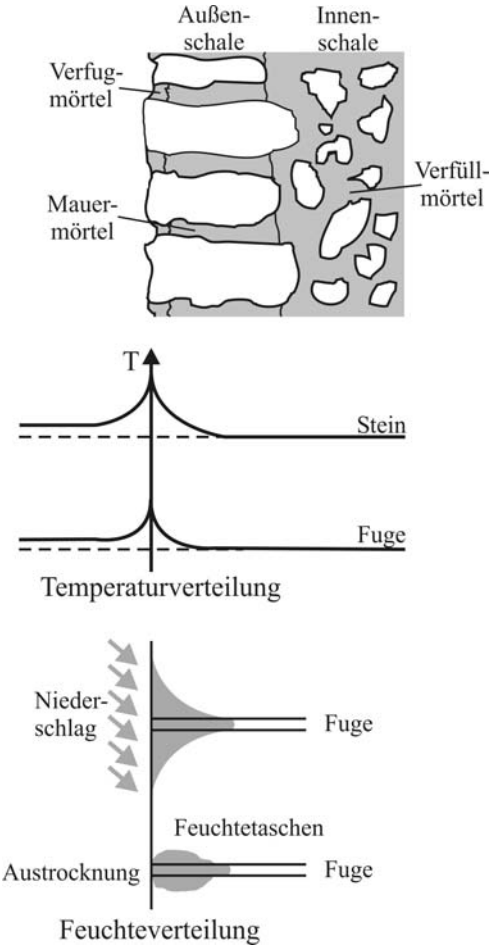
Dauerhaftigkeit von Gipsmauerwerk

Abhängig vom Bauwerksstandort und der jeweiligen Exposition wirkt die Witterung auf Mauerwerksoberflächen ein. Dabei sind tages- und jahreszeitliche Wechsel von Temperatur, Feuchte, etc. zu berücksichtigen. Die Mauerwerksoberfläche ist so physikalischen, chemischen und biologischen Verwitterungsvorgängen ausgesetzt.

Da die kapillare Saugfähigkeit des Mörtels i.d.R. größer ist als die des Steins, dringt nach einem Schlagregenereignis Feuchtigkeit durch die Fugen tiefer in das Mauerwerk ein als durch die Steine (Abb. 2 unten). Die Fugen leiten das eindringende Wasser entlang der Flanke, wo es durch die Steine weitergeleitet werden kann. Die üblicherweise verzögerte Austrocknung der Steine führt im Inneren des Mauerwerks zu Feuchteanreicherungen, sog. Feuchtetaschen. Gleichsam entstehen durch unterschiedliche wärmetechnische Eigenschaften von Stein und Mörtel auch unterschiedliche Temperaturverteilungen im Mauerwerk.

Die unterschiedlichen Feuchte- und Wärmeverteilungen im Mauerwerk führen genauso wie die unterschiedlichen Dehnungskoeffizienten von Stein und Mörtel zu unterschiedlichen Dehnungen, aus denen im gezwängten Mauerwerk Spannungen resultieren. Überschreiten diese Spannungen die Haftzugfestigkeit zwischen Mörtel und Stein oder die Zugfestigkeit von Mörtel oder Stein, entstehen Risse, durch die zusätzlich Wasser in das Mauerwerk eindringen kann. Die Verwitterungsvorgänge werden beschleunigt.

Die besondere Abrissgefahr des Fugenmörtels vom Stein wird anhand der thermischen Verformung der Steine an der Wandoberfläche aufgrund sich ändernder Umgebungstemperaturen deutlich. Dabei können die Mauersteine im tiefer gelegenen Mauerwerksbereich als in den durch den Lastabtrag unter Druckspannung befindlichen Mauermörtel fest eingespannt angesehen werden, vergleichbar mit Zähnen im Kiefer (Abb. 3).



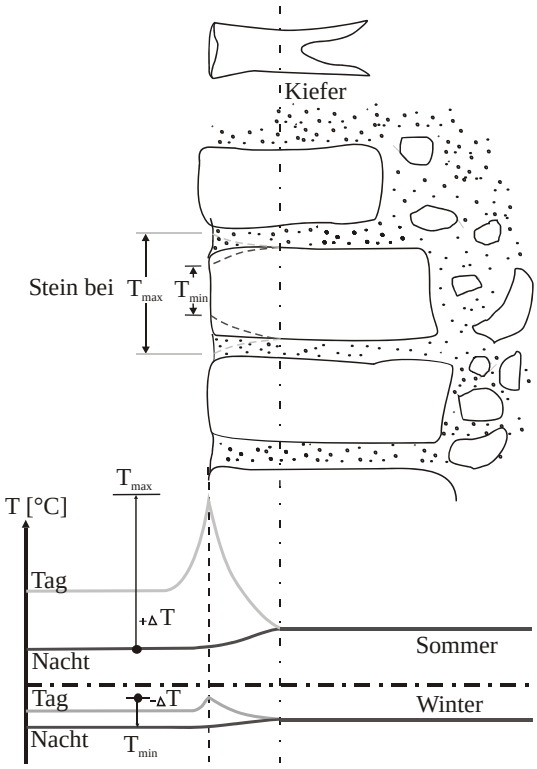


Abb. 3 (oben): Steinverformungen in historischem MW aufgrund thermischer Dehnungen

Abb. 2 (links): Thermisch-hygrische Beanspruchung von historischem Mauerwerk

Im Sommer heizt sich die Natursteinfassade tagsüber im vorderen Mauerwerksbereich bis in eine Tiefe von wenigen Zentimetern durch direkte Sonneneinstrahlung stark auf, nachts kühlt sich dieser Bereich wieder bis auf die Umgebungstemperatur ab. Temperaturdifferenzen von 50°C an der Oberfläche sind durchaus möglich. Diese bewirken Dehnungen von Stein und Mörtel, die sich mit lastbedingten Verformungen überlagern und durch gegenseitige Verformungsbehinderung Zwangsspannungen erzeugen. Im Winter kühlt sich die Fassade auf sehr niedrige Temperaturen ab, woraus Zugspannungen in Mörtel und Stein sowie Haftzugbeanspruchungen in der Verbundzone resultieren.

Die in Abb. 3 schematisch dargestellten Temperaturverteilungen und thermischen Verformungen gelten analog für Feuchteverteilungen und hygrische Verformungen des Mauerwerks. Der in das Mauerwerk eingebrachte Fugen- und Mauermörtel muss diese Verformungen und die daraus resultierenden Zwangsspannungen stets aufnehmen können, ohne von den Steinflanken abzureißen /3/, /4/.

Grundsätzlich wird davon ausgegangen, dass Mörtel und Stein bei gleicher chemisch-mineralogischer Widerstandsfähigkeit im Verbund umso beständiger sind, je ähnlicher vor allem die thermischen und hygrischen Kennwerte sind. Dieser Zusammenhang wird mit dem von *SCHMIDT-DÖHL* und *ROSTÀSY* /5/ entwickelten Ingenieurmodell beschrieben:

(1)

$$\varepsilon_T + \varepsilon_S(t) - \varepsilon_{el,pl} - \varepsilon_C = 0$$

Dieses geht davon aus, dass durch eine ungleiche Verteilung von Temperatur und Feuchte über den Mauerwerksquerschnitt Spannungen entstehen, die zu Rissen führen können. Neben hygrischen und thermischen Dehnungen (ε_T und ε_S) werden auch elastisch-plastische Dehnungsanteile ($\varepsilon_{el,pl}$) sowie Kriechverformungen (ε_C) des Mörtels berücksichtigt. Da im gezwängten Mauerwerk keine Verformungen möglich sind, muss die Summe der einzelnen Dehnungsanteile an der Oberfläche 0 ergeben.

Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Verfugung mit Gips oder Gipsmörtel, da diese ein ausgeprägtes Kriechverhalten aufweisen. Je stärker eine Mörtel kriecht, desto stärker werden im Mauerwerk auftretende Spannungen abgebaut.

Kriechen von Gips- und Gipsmörtel

Im Rahmen des DBU-Forschungsprojektes 18320 /6/ wurden die drei in Tab. 1 dargestellten Rezepturen u.a. Kriechversuchen unterzogen. Neben den Prüfungen im Normalklima 20°C/65%RF wurden „extreme“ Klimabedingungen in das Prüfprogramm aufgenommen: Das sehr kalte und feuchte Klima 5°C/85%RF simuliert die Übergangsjahreszeit, in der gerade noch bzw. gerade wieder mineralische Mörtel verarbeitet werden dürfen. Das Klima 20°C/>95%RF dient der Untersuchung des Verhaltens der Mörtel bei nahezu Feuchtesättigung im Porenraum. Belastet wurde jeweils im Alter von 3 und 7 Tagen. Das Belas-

tungsniveau betrug 10 bzw. 30% der Druckfestigkeit zu Beginn der Kriechversuche. Die Gipszylinder wurden so lange belastet, bis nahezu keine Kriechverformung mehr feststellbar war, gleiches gilt für die Entlastung. Bereits bei diesen Versuchen zeigte sich eine starke Feuchteabhängigkeit des Kriechens.

Probenbezeichnung	**V5**	**V15**	**V25**
Verhältnis Bindemittel : Zuschlag	1 : 4	1 : 3,5	1 : 2
Bindemittelzusammensetzung in [M.-%]			
α-Halbhydrat	20	80	-
β-Halbhydrat	50	-	-
Anhydrit	-	-	80
Kalkhydrat CL90	30	20	20
Zusammensetzung der Gesteinskörnung in [M.-%]			
Kalksteinmehl	3,75		
Quarzsand 0 - 0,63 mm	15,75		
Kalksteinbrechsand 0,60 – 1,25 mm	60,00		
Kalksteinbrechsand 1,2 – 2,0 mm	15,50		
Quarzsand 2,5 – 4,5 mm	5,00		
Zusatzmittel			
Weinsäure (bezogen auf Halbhydrat)	1 ‰	1 ‰	-
Kaliumsulfat (bezogen auf Anhydrit)	-	-	7,5 ‰
Methylcellulose WALOCEL MKX 15.000 (bezogen auf das Bindemittel)	0,75 %	0,75 %	0,75 %
Wasser-/Bindemittel-Wert Mörtel	0,75	0,57	0,48
Wasser-/Bindemittel-Wert Paste	0,42	0,34	-

Tab. 1:
optimierte Rezepturen aus DBU-Projekt 18320 /6/

Abb. 4 (links): Druckkriechversuch

Abb. 5 (rechts): Zugkriechversuch

Zur systematischen Untersuchung des Kriechens von Gips und Gipsmörtel wurden die Untersuchungen später ausgeweitet. Zum einen wurde der Einfluss der Gesteinskörnung auf das Kriechverhalten untersucht, zum anderen wurden Probekörper ausschließlich aus α- oder β-Halbhydrat geprüft, da durch die Zugabe des Kalkhydrats CL90 eine Verringerung der Kriechverformungen zu erwarten war. Alle Untersuchungen wurden für Druck- und Zugbelastung durchgeführt. Nachfolgend wird nur über das Druckkriechen berichtet.

Bei denjenigen Kriechversuchen, die 3 und 7 Tage nach der Herstellung gestartet wurden, zeigten sich anfangs große Kriechverformungen, deren Zuwachs schnell abnahm (Abb. 6).

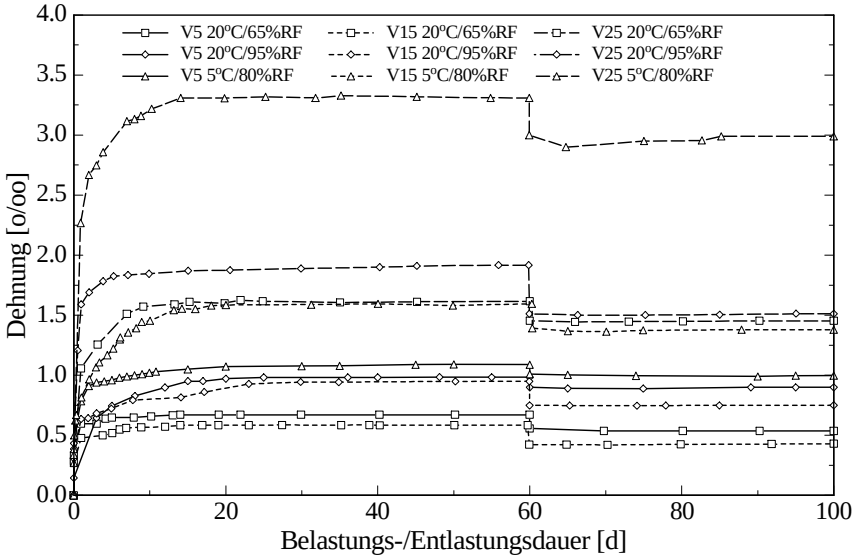


Abb. 6:
Einfluss der Feuchte auf die Kriechverformung von Gipsmörteln

exemplarisch für das Belastungsalter 7d sowie eine Lagerungs- und Prüftemperatur von 20°C

Dieser Dehnungsverlauf ist auf das Austrocknen der noch feuchten Proben und den damit verbundenen Anstieg des E-Moduls zurückzuführen. Daher wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, die 28 Tage nach Probenherstellung begannen. Eine gezielte Untersuchung des Feuchteeinflusses erfolgte durch die Berücksichtigung eines „trockenen" Klimas (20°C/65%RF) und eines „feuchten" Klimas (20°C/95%RF). In diesen Klimaten wurden die Proben konditioniert und anschließend geprüft. Der Einfluss der Feuchte auf die mechanischen Eigenschaften des Gipses ist in diesen Grenzen am größten /2/, /7/.

Feuchteabhängiges Kriechmodell für Gips- und Gipsmörtel

Grundsätzlich ähneln die gemessenen Kriechkurven (exemplarisch in Abb. 6 dargestellt) der Lösung der rheologischen Gleichung des BURGERS-Körpers. Dieser ist in Abb. 7 links dargestellt. Die einzelnen Verformungsanteile unter Annahme zeitlich konstanter Modellparameter sind in Abb. 7 rechts gekennzeichnet.

Mit der Belastung zum Zeitpunkt t_0 erfolgt ein Deformationssprung (1A), abgebildet als Feder im MAXWELL-Element (Federsteifigkeit E_M). Der gekrümmte Teil der Dehnungskurve wird im Bereich 2A durch das KELVIN-Element (Federsteifigkeit E_K und Dämpferviskosität η_K) dargestellt. Erreicht dieses gemeinsam mit dem MAXWELL-Dämpfer (Viskosität η_M) seinen Gleichgewichtszustand, folgt rein viskoses Verhalten, beschrieben allein durch den MAXWELL-Dämpfer (3A). Die Steigung ist konstant. Mit der Entlastung zum Zeitpunkt t_1 „erholt" sich die Feder im MAXWELL-Element spontan. Der daraus resultierende Dehnungsanteil 1B entspricht 1A. Der Verlauf im Bereich 2B wird wieder durch das KELVIN-Element erzeugt. Die zeitabhängige Rückverformung beschreibt die e-Funktion. Die bleibende Verformung im Bereich 3B wird als viskose Verformung des Dämpfers im MAXWELL-Element beschrieben und umfasst dessen gesamten Fließanteil. Die Gesamtverformung ε_C ergibt sich zu:

$$\varepsilon_C(t) = \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{\eta_M}(t - t_0) + \frac{\sigma_0}{E_K} \cdot \left[1 - e^{\frac{E_K}{\eta_K}(t - t_0)}\right] \quad (2)$$

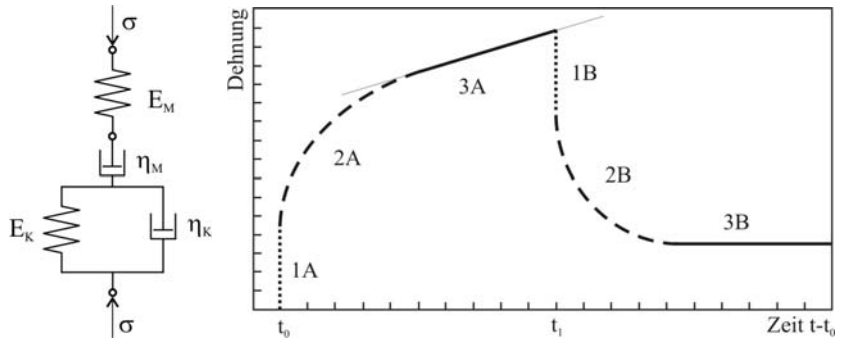


Abb. 7:

links: BURGERS-Körper

rechts: prinzipielle Darstellung der Lösung des BURGERS-Körpers

Der Vergleich des Verformungsverlaufs der Lösung des BURGERS-Modells mit den Kriechverformungen der geprüften Gipse und Gipsmörtel zeigt systematische Abweichungen. Diese werden anhand des Druckkriechversuchs am α-Halbhydrat bei 95%RF verdeutlicht. In Abb. 8 sind die Messergebnisse aus diesem Versuch und die berechneten Verformungsanteile aus dem BURGERS-Modell dargestellt.

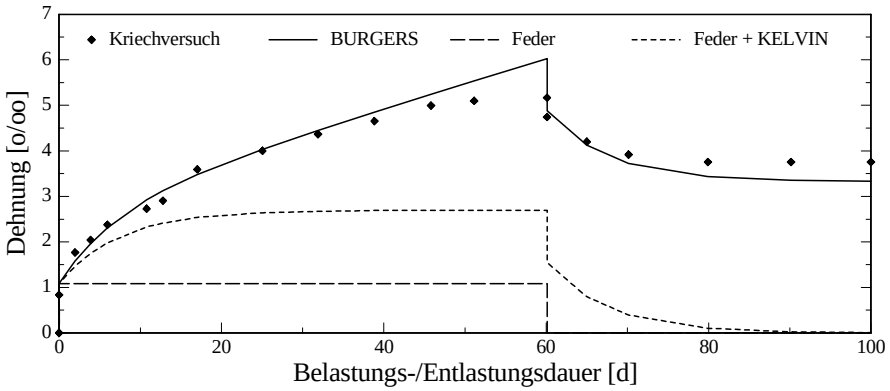


Abb. 8: Versuchsergebnisse und kumulierte Verformungsanteile der Federn im BURGERS-Modell (α-HH 95%RF)

Der Vergleich der Versuchsergebnisse mit den berechneten Verformungen verdeutlicht insbesondere folgende Abweichungen:

1. Die Kriechverformungen, die während der Belastung auftreten, werden durch das BURGERS-Modell überschätzt. Während das BURGERS-Modell nach Erreichen des Gleichgewichtszustands im KELVIN-Körper eine viskose Verformung mit konstanter Steigung zeigt, streben die Versuchsergebnisse eher einem Verformungsendwert zu.
2. Die elastische Rückverformung der geprüften Probekörper bei Entlastung ist erheblich kleiner als die elastische Verformung bei Belastung. Dies kann durch das BURGERS-Modell, eine zeitkonstante Federsteifigkeit voraussetzend, nicht abgebildet werden.

Die altersabhängige Formulierung des Kriechverhaltens, wie sie beim Beton z.B. über den Reifegrad üblich ist, gelingt bei Gips nicht. Die Hydratation des Gipses ist bereits nach wenigen Stunden abgeschlossen. Der Festigkeitszuwachs, der danach noch zu verzeichnen

ist, ist auf die Austrocknung des Gipses zurückzuführen, also ausschließlich eine Funktion der Feuchte. Die Feuchte scheint also nicht nur das Verformungsniveau sondern auch den Verformungsverlauf zu beeinflussen.

Da die Kriechverformung als Summe aus Fließen und verzögert elastischer Verformung aufgefasst werden kann, läge es nun nahe, dass die abnehmende Feuchte während des Kriechversuchs als veränderter Fließanteil im BURGERS-Modell, beschrieben durch die Dämpfer, berücksichtigt wird. Mit der feuchteabhängigen Formulierung der Dämpfer lässt sich die Verformung im Belastungsast zwar sehr gut anpassen, die verringerte spontan elastische Rückverformung nach Entlastung bei inzwischen verringerter Feuchte lässt sich jedoch weniger gut darstellen, ebenso nicht die verzögert elastische Rückverformung.

Durch die Einschätzung des Einflusses der Feuchte auf das Kriechen bzw. die mechanischen Eigenschaften von Gips durch *FISCHER* und *WINKLER* /8/ sowie die Erklärung von *FREUDENTHAL* /9/, dass sich bereits bei mäßigen Luftfeuchten Wasser in molekularen Schichten zwischen den Gipskristallen anlagert und so den Gleitwiderstand verringert, ist nachvollziehbar, dass auch eine geringe Kurzzeitbelastung nicht nur eine Gitterverzerrung zur Folge hat, sondern auch Gitterebenen abgleiten. Da also beim Gips bereits durch Kurzzeitbelastung Fließverformungen hervorgerufen werden können und Gips keine ausgeprägte Fließgrenze aufweist, werden nun die Federn im BURGERS-Modell durch die Einführung einer Feuchtefunktion *f(u)* feuchteabhängig formuliert:

$$\varepsilon_C(t) = \frac{\sigma_0}{f(u)\cdot E_M} + \frac{\sigma_0}{\eta_M (t - t_0)} + \frac{\sigma_0}{f(u)\cdot E_K}\cdot\left[1 - e^{-\frac{f(u)\cdot E_K}{\eta_K}(t - t_0)}\right] \tag{3}$$

Zur Überprüfung, ob der Feuchteeinfluss auf die verzögert-elastische und elastische Verformung durch „feuchteabhängige“ Federn des BURGERS-Modells beschrieben werden kann, sind in Abb. 9 diejenigen Verformungsanteile dargestellt, die im Modell durch Federn beschrieben werden. Die unterste Kurve stellt die Dehnung der MAXWELL-Feder, die mittlere Kurve die Verformungsanteile dieser Feder und des KELVIN-Körpers dar. Die Differenz aus beiden Kurven entspricht dem Verformungsanteil des KELVIN-Körpers. Der Bereich zwischen der oberen und der mittleren Kurve stellt die Verformung des Dämpfers aus dem MAXWELL-Körper dar. Die Kopplung der Verformungsanteile aus den Federn des MAXWELL- und des KELVIN-Körpers mit einer Feuchtefunktion gemäß Gleichung ermöglicht eine sehr gute Anpassung an die gemessenen Verformungen.

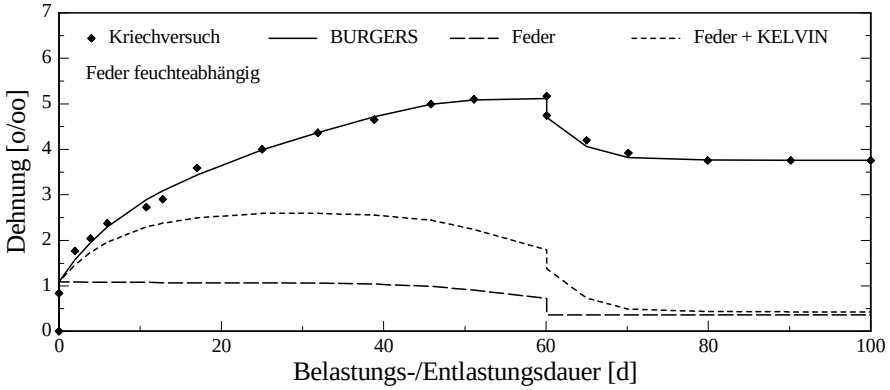


Abb. 9: Versuchsergebnisse und kumulierte Verformungsanteile der Federn im BURGERS-Modell (α-HH 95%RF) in feuchteabhängiger Darstellung der Federn

Die Anwendung des feuchteabhängigen Kriechmodells ergab für die durchgeführten Versuche eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Verformungen. In Abb. 10 sind die Verformungen der Mörtel V5 und V15, belastet nach 28 Tagen, dargestellt.

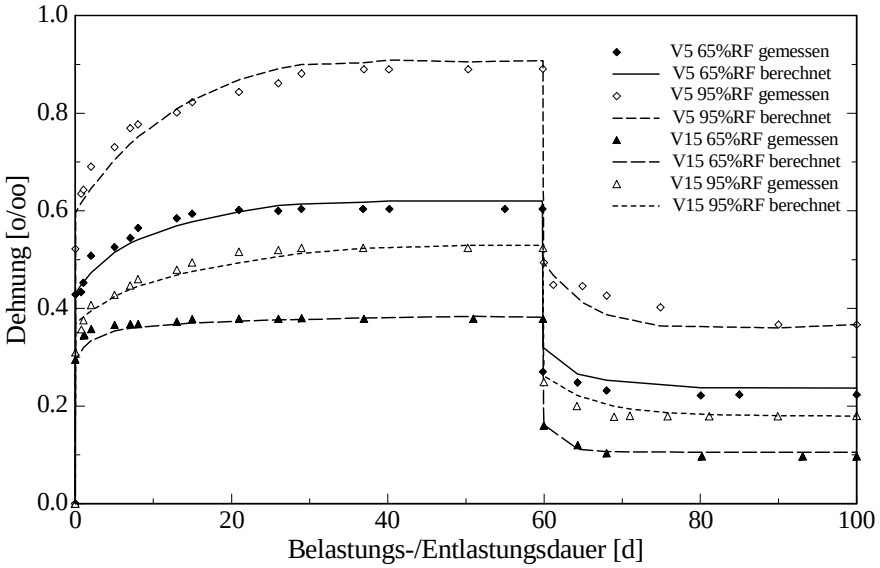


Abb. 10: V5 und V15 – gemessene und mit dem feuchteabhängigen Kriechmodell berechnete Verformungen, Belastungsalter: 28d

Die übliche Angabe einer Kriechzahl (Quotient aus Kriechdehnung und elastischer Dehnung) ist für Gipsmörtel nicht möglich. Da die elastische Dehnung von der Materialfeuchte abhängt, kann auch die Kriechzahl nur als Funktion der Feuchte angegeben werden.

Dauerhaftigkeitsprognose mit dem Ingenieurmodell

Das entwickelte feuchteabhängige Kriechmodell wurde in das bereits genannte Ingenieurmodell von *SCHMIDT-DÖHL* und *ROSTÀSY* /5/ implementiert, welches an eine Datenbank gekoppelt wurde. Die Betrachtung im Modell erfolgt bei maximaler Temperaturdifferenz zwischen der Mauerwerksoberfläche und dem Mauerwerksinneren. Die Dehnungsanteile werden zur Überprüfung einer möglichen Rissbildung parallel (Abb. 11) und normal (Abb. 12) zur Fugenlängsrichtung berechnet. Da die Spannungsberechnung mit diesem praxisnah orientierten Werkzeug keine zeitabhängigen Verformungen berücksichtigt, wird die Feuchteabhängigkeit der mechanischen und viskoelastischen Verformungen einfach

über die Berechnung in Form von Datensätzen implementiert, die unter Feuchteeinfluss gemessen wurden.

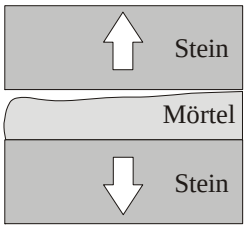


Abb. 11:
Rissbildung parallel zur Fuge (Flankenrisse)

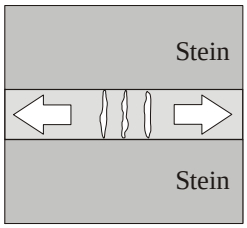


Abb. 12:
Rissbildung parallel zur Fuge (Mörtelrisse)

Die Verifizierung des Modells erfolgte an gezwängten Zweisteinkörpern und an zahlreichen Testflächen in den Modellobjekten des DBU-Vorhabens /6/. Aufgrund der vereinfachten Randbedingungen ist das Ingenieurmodell nur halbquantitativ. Die Rissbildung wird etwas überschätzt.

Komplexe rechnerische Dauerhaftigkeitsprognose

Für die genauere Analyse der Versagensmechanismen im Verbund zwischen Mörtel und Stein wurde ein komplexes Analysemodell entwickelt. Dieses ist modular aufgebaut (Abb. 13). Mit dem Programm DELPHIN werden gekoppelte Wärme- und Feuchtetransporte gerechnet. Die zeitabhängigen Wärme- und Feuchtefelder werden anschließend an eine Schnittstelle übergeben und für die Spannungsberechnung in das Programmpaket DIANA eingelesen. Mit den von *VAN ZIJL* /10/ entwickelten Materialmodellen wird die Strukturanalyse durchgeführt. Zwischen Mörtel und Stein werden Interface-Elemente angeordnet, mit denen im ersten Schritt die Rissbildung in der Verbundzone unter Berücksichtigung der Haftzugfestigkeit (Bruchmodus I) dargestellt werden kann.

Exemplarische Berechnungen mit dem Analysemodell haben gezeigt, dass sowohl Feuchte- und Temperaturverteilungen als auch Dehnungen an Zweisteinkörpern aus Rüthener Grünsandstein und HGJ-Mörtel unter stationären Bedingungen gut nachgerechnet werden können.

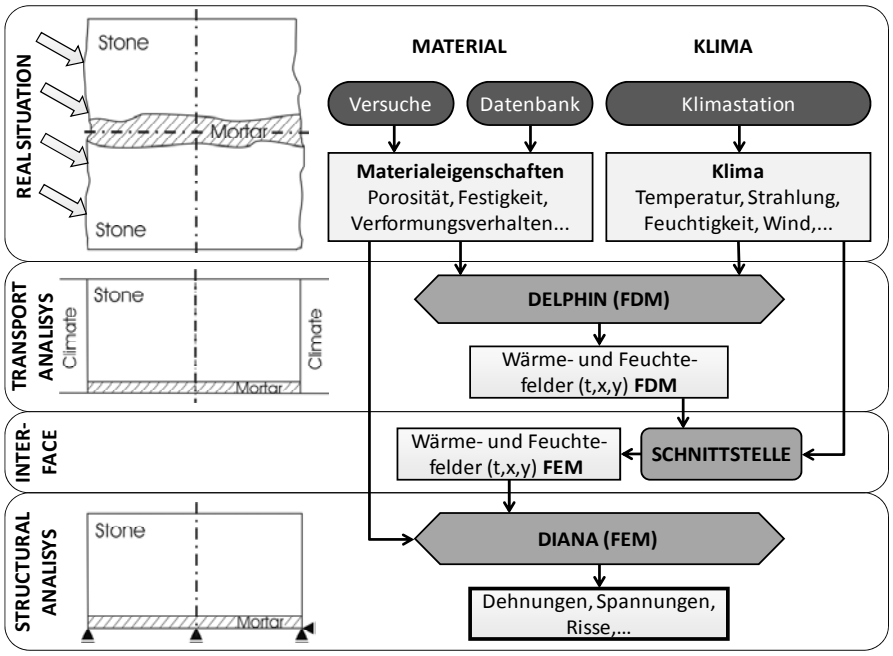


Abb. 13: Struktur des Analysemodells

Wird der im Versuch verwendete Mörtel in der Rechnung durch einen Gipsmörtel ersetzt, zeigt sich trotz verminderter Haftzugfestigkeit zwischen Mörtel und Stein die deutlich geringere Rissanfälligkeit, die sowohl auf das ausgeprägte viskoelastische Verhalten als auch auf die geringere Schwinddehnung zurückzuführen ist. Erste Anwendungen des Analysemodells zeigen bereits jetzt besonders die Stärken des mechanischen Modells. Es ist sicherlich notwendig die experimentelle Basis zu verbreitern. Insbesondere sollten Versuchskörper nachgerechnet werden, die freier Witterung ausgesetzt sind.

Zusammenfassung

Zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens von Gips und von Gipsmörteln wurde ein umfangreiches Versuchsprogramm durchgeführt. Der Fokus lag dabei einerseits auf der Erforschung des Druck- und Zugkriechverhaltens, andererseits auf der Formulierung des Feuchteeinflusses auf dieses Verhalten. Aus den Versuchsergebnissen wurde ein feuchteabhängiges Kriechmodell für Gips und Gipsmörtel abgeleitet.

Mit diesen Erkenntnissen wurde ein Ingenieurmodell erstellt. Die Materialparameter wurden in einer mit dem Modell gekoppelten Datenbank zusammengestellt. Als Resultat wird ein einfaches praxistaugliches Instrument zur Verfügung gestellt, mit dem eine qualitative Abschätzung der Rissbildung und damit der Dauerhaftigkeit möglich ist. Für genauere Analysen möglicher Rissursachen wurde ein komplexeres numerisches Modell entwickelt, welches gekoppelte Feuchte- und Wärmetransporte und die ausgeprägte Feuchteabhängigkeit des Verformungsverhaltens von Gipsmörteln berücksichtigt.

Beide Modelle können im Vorfeld einer Instandsetzungsmaßnahme zur Durchführung von Parameteranalysen genutzt werden und so zur Reduzierung kosten- und zeitintensiver Voruntersuchungen beitragen.

Literatur

/1/ WTA Merkblatt 2-11/D: Gipsmörtel im historischen Mauerwerksbau und an Außenfassaden. Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege, Fraunhofer IRB Verlag 2008

/2/ Sattler, H.: Beitrag zur Klärung des Festigkeits- und Verformungsverhaltens abgebundener Stuckgipsmassen bei einachsiger Druckbelastung. Dissertation, Technische Universität Dresden, 1970

/3/ Budelmann, H., Weiß, D., Rostásy, F.S.: Der Verbund zwischen Fugenmörtel und Naturstein – Anforderungen und Prüfung. Werkstoffwissenschaften und Bausanierung Teil 2: Tagungsband zum dritten Internationalen Kolloquium zum Thema Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Technische Akademie Esslingen, Expert-Verlag 1992

/4/ Wisser, S.: Historische und moderne Mörtel im Verbund mit Naturstein: chemisch-mineralogische und mörteltechnische Eigenschaften. Dissertation an der Universität Freiburg 1989

/5/ Schmidt-Döhl, F., Rostásy, F.S.: Ingenieurmodell zur Dauerhaftigkeit des Verbundsystems Naturstein/Mörtelfuge mit Bezug auf die Neuverfugung historischen Mauerwerks. DFG Abschlussbericht, 2000

/6/ Visser, H. (Projektleiter), Budelmann, H. (wissenschaftlicher Leiter): Abschlussbericht zum DBU-Projekt Az. 18320: Optimierung und Erprobung dauerhafter Gipsmörtel für die Instandsetzung umweltgeschädigter historischer Bauwerke, Hannover 2005

/7/ Winkler, K.-G.: Kriechen und Frostbeständigkeit von Körpern aus Stuckgips und „wasserfestem“ Gips. Forschungsarbeit an der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1965

/8/ Fischer, K.-W., Winkler, K.-G.: Über plastische Formänderungen an Körpern aus Baugips. In: Wissenschaftliche Zeitung der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 13. Jahrgang, Heft 3, 1966, S. 311-316

/9/ Freudenthal, A.M.: Inelastisches Verhalten von Werkstoffen. VEB Verlag Technik, Berlin, 1955

/10/ Van Zijl, G.: Computational Modelling of Masonry Creep and Shrinkage. Meinema BV, Delft, 2000

Verfasser

Dipl.-Ing. H. Twelmeier
Prof. Dr.-Ing. H. Budelmann
Technische Universität Braunschweig iBMB
Beethovenstr. 52
38106 Braunschweig
h.twelmeier@ibmb.tu-bs.de
Tel.: 0531/391-5509

A. A. Jamel

Zum Verhalten von Gipsputz als Ansetz- und Verlegefläche unter besonderer Betrachtung einer temporären Nassbelastung

Einlagiger Gipsputz hat sich in häuslichen Küchen und Bädern bewährt. Weil diese Räume häufig verfliest werden, hat die IGB Industriegruppe Baugipse im Bundesverband der Gipsindustrie e.V. im September 2009 eine Untersuchung vornehmen lassen, die sich speziell mit den Einsatzbedingungen von Gipsputz als Untergrund für Fliesen beschäftigt. Dabei ging es zum einen darum, welche technischen Kriterien eine hohe Ausführungsqualität des Fliesenbelags sicherstellen und damit vom Planer und der Bauleitung besonders zu beachten sind, zum anderen auch darum, wie sich das System aus Fliesen und Putz unter widrigen Bedingungen verhält – etwa bei Nassbelastungen durch Havarien oder Rohrbrüche.

Mit dem Projekt beauftragt wurde das Untersuchungs- und Beratungsinstitut für Wand- und Bodenbeläge der Säurefliesner-Vereinigung e.V., kurz SFV. Die Ergebnisse stammen damit nicht nur von einer neutralen Prüfstelle, sondern auch von einem Institut mit anerkannter Kompetenz für keramische Fliesen und Platten sowie systemimmanenten Mörteln und Klebstoffen.

Für die Testreihe entstanden zu beprobende Putzsystem-Körper in Kombination aus unterschiedlichen Untergründen, Gipsleichtputzen in zwei Putzstärken, Grundierungen und Fliesenklebern. Als Belag kamen badtypische glasierte keramische Steingutfliesen im Format: l/b = 50/30 cm zum Einsatz. Ein Teil der Probekörper wurde anschließend im Normalklima, ein Teil für mehrere Tage im Wasserbad gelagert, was die bereits erwähnten erschwerenden Umgebungsbedingungen simulieren sollte.

Zur Überprüfung eines möglichen Einflusses aus der Art des Putzuntergrundes wurde das Erstellen der Putzflächen auf Porenbeton, Beton und Ziegel vorgesehen. Als Gipsputze sollten zwei Produkte eingesetzt werden, die zum einen in einer Dicke von 5 mm und zum anderen in einer Dicke von 10 mm aufgebracht werden sollten. Zur Verlegung der Fliesen auf Porenbeton- und Ziegeluntergrund wurde die Verwendung zweier unterschiedlicher Fliesenkleber mit C2-Klassifikation (zementhaltiger Mörtel für erhöhte Anforderungen) abgestimmt. Für diejenigen auf Betonuntergrund sollte ferner ein drittes Produkt mit C1-Klassifizierung (normal erhärtender zementhaltiger Mörtel) einbezogen werden. Als keramischer Oberbelag wurde eine Fliese der üblicherweise in Badezimmern im Wandbereich eingesetzten Produktgruppe ausgewählt. Im allgemeinen Sprachgebrauch werden diese als glasierte Steingutfliesen bezeichnet.

Zwischen Prüfstelle und Auftraggeber wurde abgestimmt, die Haftzugfestigkeitsuntersuchungen an einer durchgängig trocken zu lagernden Prüfbelagserie in Anlehnung an den üblichen Erhärtungszeitraum bei Fliesenkleberprüfungen 28 Tage nach Verlegung der Fliesen durchzuführen. Die zweite Prüfbelagserie sollte ab diesem Zeitpunkt für 5 Tage nass belastet werden. Die Wassereinwirkung war dabei, z. B. auch zur Simulation eines Wasserrohrbruchs, durch rückwärtige Nassbelastung aufzubringen. Vor Durchführung der Haftzugprüfungen an

der nass gelagerten Prüfbelagserie wurde ein anschließender Trocknungszeitraum von weiteren 28 Tagen vorgesehen. Nach Vorliegen erster Ergebnisse wurden zur Feststellung des Verhaltens bei weiterem Verlauf zusätzliche Haftzugprüfungen an den Prüfbelagserien mit Betonuntergrund bei fortgesetzter Trockenlagerung vereinbart.

Die Untersuchung schließt sich inhaltlich an eine 1989 ebenfalls im Institut für Wand- und Bodenbeläge der Säurefliesner-Vereinigung e.V. durchgeführte Testreihe an, in der die grundsätzliche Eignung von Gips-Maschinenputz als Untergrund für im Dünnbettverfahren verlegte Fliesenbekleidungen festgestellt wurde. In der aktuellen Testreihe sollten die seitdem durch moderne Bauweisen und Materialien eingetretenen Veränderungen untersucht werden. So bilden zeitgemäße Wandbildner wie Plansteinmauerwerk oder Betonfertigteile schon im Rohbau sehr glatte Bauteiloberflächen. Ein ausreichend ebener Untergrund kann hier schon mit geringen Putzdicken erreicht werden, weshalb neben den üblichen 10 mm dicken Putzen auch Aufbauten mit 5 mm Putzdicke getestet wurden. Zudem ist im Innenausbau ein Trend zu großformatigen Fliesen erkennbar. Die Fliesenbekleidung weist also einen geringeren Fugenanteil auf, wodurch weniger Fläche für das Entweichen der Feuchtigkeit hydraulisch abbindender Fliesenkleber zur Verfügung steht.

Es galt festzustellen, wie Fugenanteil und Art des verwendeten Fliesenklebers das Trocknungsverhalten und die Entstehung einer ausreichenden Haftzugfestigkeit bei Gipsputz als Ansetz- und Verlegeflächen beeinflussen. Mit der im Auftrag vereinbarten Nassbelastung der Probekörper sollte die Sicherheitsreserve ermittelt werden, die Gipsputze als Untergrund für Fliesenbeläge unter nicht normgerechten Bedingungen, z.B. bei einer Havarie, besitzen.

Qualitätskriterien in der Ausführung

Die Qualität des Gipsputzes als Fliesenuntergrund wird nach der Lagerung mit einem Haftzuggerät bestimmt, indem aus den zur Ablösung von Fliesensegmenten erforderlichen Bruchkräften die Haftzugfestigkeit des Aufbaus berechnet wird. Maßgeblicher Bezugswert ist dabei die in DIN 18156 Stoffe für keramische Bekleidungen im Dünnbettverfahren; Dispersionsklebstoffe geforderte Haftzugfestigkeit von 0,5 N/mm² im Verbundsystem. Aus den Ergebnissen lassen sich Ausführungs- und Qualitätsparameter für Gipsputze als Untergrund für Fliesenbeläge ableiten, die in der Planung und Bauüberwachung zu berücksichtigen sind:

Systemkomponente Putzgrund

Die Probekörper bildeten zunächst Putzgründe aus Beton sowie Plansteinmauerwerk aus Porenbeton und Ziegeln. Sie repräsentierten damit einen Großteil der baupraktisch vorkommenden Wandbildner. Bei 10 mm Putzdicke und unter normalen Nutzungsbedingungen konnte an allen Probekörpern durchgängig Haftzugfestigkeiten um 0,7 N/mm² festgestellt werden.

Systemkomponente Grundiermittel

Die Grundierung des Putzgrundes vor dem Verputzen steht nicht in direktem Zusammenhang mit der Haftzugfestigkeit der Fliesen. Ob in der Baupraxis eine solche Grundierung erforderlich ist, richtet sich nach der Art des Wandbildners und den

Vorgaben des jeweiligen Putzherstellers. Schwach saugende und glatte Betonoberflächen sollten mit einer organischen Haftbrücke, stark saugende Untergründe wie das in der Testreihe verwendete Mauerwerk mit einer Grundierung (Aufbrennsperre) vorbehandelt werden.

Systemkomponente Gipsputz
Für die geplante Anwendung (unter Fliesen) wurde der Putz normgemäß nur abgezogen (und nicht geglättet bzw. gefilzt), sodass auf der griffig-rauen Oberfläche der Fliesenkleber gut haftete. Frühere SFV-Untersuchungen und baupraktische Erfahrungen haben gezeigt, dass sich Gips- und Gipskalkputze mit Druckfestigkeit ≥ 2,0 N/mm² bewährt haben. Nach DIN 18157-1 soll die Putzdicke unter Fliesen mindestens 10 mm betragen – ursprünglich eine Forderung, um überhaupt ebene Untergründe zu realisieren. Moderne Wandbildner weisen jedoch schon im Rohbau sehr ebene Oberflächen auf, weshalb in der aktuellen Untersuchung auch 5 mm dicke Putzschichten geprüft wurden. Sowohl im trockenen als auch im wieder getrockneten Zustand haben diese Probekörper auf Mauerwerksuntergründen zufriedenstellende Haftzugfestigkeiten um 0,5 N/mm² erreicht. 10 mm Putzdicke haben sich als die Regelbauweise bewährt, besonders im Hinblick auf die tendenziell steigende Verwendung von großformatigen Fliesen. Unter günstigen Randbedingungen (ebener Putzgrund, wasserrückhaltender Fliesenkleber) sind aber auch 5 mm Putzdicke systemstabil.

Systemkomponenten Grundiermittel/Fliesenkleber
In der aktuellen Untersuchung wurde zunächst eine Grundierung des Fliesengrundes nach Angaben des Fliesenkleber-Herstellers ausgeführt und anschließend ein zementhaltiger Dünnbettkleber eingesetzt: ein Flexkleber (C2) und ein Bau- und Fliesenkleber (C1) sowie ein Natursteinkleber (C2) mit hohem Wasserrückhaltevermögen und schneller Trocknungszeit. Gerade solche schnell trocknenden Fliesenkleber geben nur wenig Feuchtigkeit an den Untergrund ab und beeinträchtigen dadurch nicht dessen Kristallstruktur. Sie sind deshalb für den Einsatz auf Gipsputz besonders geeignet.

Festigkeit nach Nasslagerung
Unter normalen Nutzungsbedingungen ist der Haftverbund des Systems aus Gipsputz und Fliesen sicher gewährleistet. Als „normal“ gelten dabei alle Räume mit üblicher Luftfeuchte, in den keine langanhaltende Feuchtebeanspruchung der Wand auftritt. Wie verhält sich nun ein fachgerecht aufgebrachter und verfliester Gipsputz unter Nassbelastung? Um dies zu simulieren, wurde in der aktuellen Testreihe die Hälfte der Probekörper nach 28 Tagen Trockenlagerung für 5 Tage in ein Wasserbecken gelegt, sodass der Untergrund wassergesättigt war. Nach daran anschließenden weiteren Austrocknung bis zur Gewichtskonstanz, wurden erneut Haftzugfestigkeitsmessungen vorgenommen. Dabei zeigte sich, dass mindestens die ursprüngliche Haftung wieder erreicht wurde und teilweise sogar erhöhte Haftzugfestigkeiten auftraten. Gipsputz erreicht also auch unter starker Wasserbeanspruchung nach dem Trocknen wieder seine volle Funktionsfähigkeit als Untergrund für Fliesen und hat damit beim Einsatz in häuslichen Küchen und Bädern eine ausreichende Sicherheitsreserve auch für unvorhergesehene und außergewöhnliche Wasserbelastungen. Diese Reserve ist umso

größer, als die simulierte Situation der rückseitigen Durchfeuchtung in der Praxis kaum auftreten kann. Hier kommt es eher zu einer Wasserbeanspruchung von der Raumseite. Die oberste Schicht bilden dabei die feuchtigkeitsbeständigen wasserabweisenden Fliesen. Wasserdurchlässig sind jedoch die Fugen. Fliesen-Fugenmörtel mit Dichtungsmittelzusatz sowie dauerelastische Verfugungen an allen Innenecken, Fugen, Installationsdurchführungen und Anschlüssen verbessern deshalb die wasserabweisenden Eigenschaften des keramischen Oberbelages. Einen noch höheren hydrophoben Effekt erreichen Fugenmörtel auf Epoxidharzbasis.

Auswertung

Auf drei Untergrundarten wurden zwei sich unterscheidende Gipsputze verarbeitet und hierauf mit verschiedenen Fliesenklebern Fliesen verlegt. Die erstellten Beläge wurden hälftig trocken gelagert, die andere Hälfte nach Vorlagerung (trocken) vorübergehend über 5 Tage rückwärtig nass belastet mit anschließendem Trocknungszeitraum von 28 Tagen.

Trocken gelagerte Proben

Zu den in Tabelle 1 zusammengefassten Ergebnissen ist auszuführen, dass an den Proben mit dünnschichtigem Putzauftrag ordentliche bis gute Verbundfestigkeiten innerhalb der Belagsaufbauten gefunden wurden. Die bewirkten Bruchbilder lagen erwartungsgemäß innerhalb der Putzlage. An den Belägen mit Ausführungen der Putzschicht in einer Dicke von 10 mm wurden durchgehend noch etwas höhere Haftzugwerte ermittelt. Signifikante Hinweise aus der Verwendung unterschiedlicher Fliesenkleber ergaben sich nicht. Während die Haftzugfestigkeiten nach Trockenlagerung der Prüfkörper mit 5 mm Putzdicke auf Porenbeton- und Ziegeluntergrund mit rd. 0,5 N/mm² innerhalb einer Größenordnung liegen, sind diejenigen auf Betonuntergrund einheitlich etwas geringer. Bei den Prüfkörpern mit Putzdicke 10 mm wurden auf den drei Untergründen durchgängig Werte um 0,7 N/mm² gefunden.

Proben mit temporärer Nassbelastung

Nach Lagerung mit 5-tägiger Nassbelastung wurde in allen Fällen eine gegenüber den Werten nach ausschließlicher Trockenlagerung um ca. 0,2 bis 0,3 N/mm² reduzierte Verbundfestigkeiten bestimmt. Auf Betonuntergrund war überwiegend eine Verlagerung des Bruchbildes in die Grenzschicht zwischen Putz und Fliesenkleber zu verzeichnen. Bei orientierend durchgeführten Messungen mit dem Widerstandsmessverfahren wurden in den nassgelagerten Proben zum Zeitpunkt der Haftzugprüfungen noch deutliche Feuchtegehalte in den Putzschichten festgestellt. Zur Überprüfung des Verhaltens bei anschließend fortgeführter Trockenlagerung über 12 Wochen im Anschluss an die für Tabelle 1 geltenden Bedingungen wurden weitere Haftzugfestigkeitsbestimmungen an den Prüfbelägen, begrenzt auf die nach dem ersten Untersuchungsteil als am kritischsten erscheinenden Belagsvarianten auf Betonuntergrund, vorgenommen: An den Prüfbelägen mit Putzlage in einer Dicke von 5 mm wurde an den trocken gelagerten Proben eine Zunahme der Haftzugfestigkeiten im Laufe der fortgeführten Lagerung festgestellt, die sich in der Größenordnung der auch zuvor im ersten Untersuchungsteil auf den Porenbeton- und Ziegeluntergründen erreichten Werte lag. An den vorübergehend nass gelagerten Proben war die

zwischenzeitliche Festigkeitsminderung nicht mehr erkennbar. Die Verbundfestigkeiten hatten hier zu denjenigen an den durchgängig trocken gelagerten Proben aufgeschlossen. Auch bei den Belägen mit 10 mm Putzdicke hatten die fortgesetzt und durchgängig trocken gelagerten Proben eine weitere Festigkeitszunahme erfahren.

Fazit

Bei den durchgeführten Untersuchungen war als Fliesenbelag eine „typische" Badezimmerwandfliese zur Anwendung gelangt. Durch die glasierte Oberfläche einerseits und aufgrund der großformatigen Abmessung andererseits wiesen die erstellten Prüfbeläge einen an der Oberfläche als dicht anzusehenden Abschluss auf, so dass für die partiell nass gelagerten Prüfbeläge ungünstige Trocknungsbedingungen vorlagen.

Die trocken gelagerten Proben wiesen auch bei 5 mm Putzdicke ordentliche bis gute Verbundfestigkeiten innerhalb der Belagsaufbauten auf. Bei 10 mm Putzdicke lag die Haftzugfestigkeit noch darüber. Unter günstigen Randbedingungen (ebener Putzgrund, geeigneter Fliesenkleber) lässt sich also auch mit 5 mm Putzdicke ein stabiler Systemverbund erreichen.

Die Festigkeit der involvierten Gipsputze wurde durch die Nassbelastung über 5 Tage herabgesetzt. Im Zuge des anschließend gewährten, verlängerten Trocknungszeitraums wurde aber eine Erholung festgestellt, bei der überwiegend eine Angleichung an die Verbundfestigkeiten der durchgängig trocken gelagerten Proben erfolgte. Die in die Untersuchung einbezogenen Gipsputze zeigten sich insofern als widerstandsfähig gegenüber den aufgebrachten Beanspruchungen durch Nassbelastung.

Tabelle 1 – Mittelwerte der Haftzugfestigkeitsuntersuchungen an Fliesen, verlegt auf Gipsputz nach Trockenlagerung sowie nach Lagerung mit vorübergehender Nassbelastung und anschließender Trockenlagerung

Prüfkörper Nr.	Untergrund	Putzdicke D	DBM Nr.	Lagerung	Haftzugfestigkeit [N/mm^2]	Bruchbild (überwiegend)
1	Porenbeton	5 mm	1	trocken	0,57	im Putz
2	Porenbeton	5 mm	1	nass	0,35	im Putz
3	Porenbeton	5 mm	3	trocken	0,52	im Putz
4	Porenbeton	5 mm	3	nass	0,18	zw. DBM + Putz
5	Porenbeton	10 mm	1	trocken	0,72	im Putz
6	Porenbeton	10 mm	1	nass	0,41	im Putz
7	Porenbeton	10 mm	3	trocken	0,70	im Putz
8	Porenbeton	10 mm	3	nass	0,39	im Putz
9	Beton	5 mm	1	trocken	0,33	im Putz
10	Beton	5 mm	1	nass	0,16	zw. DBM + Putz
11	Beton	5 mm	2	trocken	0,35	im Putz
12	Beton	5 mm	2	nass	0,13	zw. DBM + Putz
13	Beton	5 mm	3	trocken	0,33	im Putz
14	Beton	5 mm	3	nass	0,19	zw. DBM + Putz
15	Beton	10 mm	1	trocken	0,79	im Putz
16	Beton	10 mm	1	nass	0,46	im Putz
17	Beton	10 mm	2	trocken	0,64	im Putz
18	Beton	10 mm	2	nass	0,25	zw. DBM + Putz
19	Beton	10 mm	3	trocken	0,78	im Putz
20	Beton	10 mm	3	nass	0,39	z . DBM + Putz
21	Ziegel	10 mm	1	trocken	0,69	im Putz
22	Ziegel	10 mm	1	nass	0,40	im Putz
23	Ziegel	10 mm	3	trocken	0,77	im Putz
24	Ziegel	10 mm	3	nass	0,41	im Putz

25	Ziegel	5 mm	1	trocken	0,55	im Putz
26	Ziegel	5 mm	1	nass	0,23	im Putz
27	Ziegel	5 mm	3	trocken	0,42	im Putz
28	Ziegel	5 mm	3	nass	0,19	im Putz

Gipsputz	EN13279, B1/50/2	D = 5 bzw. 10 mm
Dünnbettmörtel Nr. 1	EN 12004, C2	Wasserzugabe: 340 ml/kg
Dünnbettmörtel Nr. 2	EN 12004, C1	Wasserzugabe: 300 ml/kg
Dünnbettmörtel Nr. 3	EN 12004, C2	Wasserzugabe: 320 ml/kg
Lagerung A	trocken	28 Tage Trockenlagerung
Lagerung B	nass	28 Tage Trockenlagerung, anschl. 5 Tage in Wasser „von hinten“ (bis in Gipsputzebene) und folgend weitere 28 Tage Trockenlagerung

M. Heidmann, F. Schmidt-Döhl

Feuchtebedingte Gipsputzablösungen von Betonuntergründen

Abstract

Die Schäden des feuchtebedingten Ablösens von Gipsputz auf Beton sind nicht beschränkt auf einige Gipsprodukte oder bestimmte Betonoberflächen. Wie untersuchte Schadensfälle belegen, bieten Haftbrücken auch keinen Schutz. Möglicherweise sind die Regeln ([1], [4]) – insbesondere die Vorgabe 60 frostfreier Tage zwischen Einbringen des Betons und Verputzen ohne Begrenzung der relativen Luftfeuchte – nicht ausreichend, um solche Schäden vollkommen ausschließen zu können.
Innerhalb dieses Projektes werden mittels experimenteller Untersuchungen und rechnerischer Simulation die möglichen Ursachen des Haftungsverlustes zwischen Gipsputz und Beton untersucht. Mit dem Hintergrund, die bisher geltenden Verarbeitungsrichtlinien zu hinterfragen und gegebenenfalls neue Richtwerte zu empfehlen.
Ein zu feuchter Betonuntergrund ist, neben anderen möglichen Ursachen, ein häufiger Grund für einen Haftverlust von Gipsputz auf Beton. Die Mineralphase Syngenit ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$), welche in vielen feuchtebedingten Schadensfällen an der Grenzfläche von Gipsputz und Beton nachgewiesen werden kann, kann als ein Indikator für einen nachträglichen Feuchtetransport aus dem Betonuntergrund in Richtung Grenzfläche herangezogen werden.
Ein weiterer möglicher Schadensprozess, der hier untersucht wird, ist das Lösen von Gips an der Grenzfläche. Aufnahmen mittels REM zeigen, dass bei feuchtebedingten Ablösungen das Gipsgefüge an den putzseitigen Grenzflächen stark verändert ist.
Darüber hinaus haben Untersuchungen an mehreren Jahren alten Verbundproben aus Gipsputz und Beton gezeigt, dass es – unabhängig von der Trocknung des Betonuntergrundes – zu jeder Zeit zu einem Haftungsverlust und Syngenit-Bildung im Grenzbereich kommen kann, wenn ein ausreichender Feuchtetransport aus dem Beton hin zum Gips gegeben ist.
Mit dem Simulationsprogramm Transreac werden Parameterstudien durchgeführt, um den Einfluss von klimatischen Randbedingungen zu ermitteln, mit dem Ziel die aktuellen Verarbeitungsrichtlinien – soweit möglich – zu optimieren.

Einleitung

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen befassen sich mit dem feuchtebedingten Haftungsverlust von Gipsputz auf Beton. Im Speziellen werden hier die möglichen Veränderungen an den putzseitigen Haftflächen betrachtet, wie zum Beispiel das Lösen von Gips oder etwa die Neubildung von Syngenit.
Ziel ist es neue Erkenntnisse über die Funktion verschiedener Einflussgrößen zu gewinnen (z.B. relative Luftfeuchte, Temperatur, Haftbrücke), um, aufbauend auf diesen Ergebnissen, solche Schäden zukünftig besser vermeiden zu können. Es wird sich dabei experimenteller Laboruntersuchungen an Verbundproben aus Beton und Gipsputz bedient sowie Proben aus Schadensfällen. Die experimentellen Untersuchungen dienen

zum einen der Analyse des Schadensprozesses, zum anderen der Ermittlung von materialspezifischen Eingangsgrößen, die für die Simulationsberechnungen benötigt werden. Gleichzeitig werden die Analysen zum Testen und Überprüfen des Simulationsprogramms Transreac genutzt, welches zur Simulation dieses speziellen Schadensmechanismus verwendet wird. Darüber hinaus sollen mit rechnerischen Simulationen, nach Überprüfung des Programms, zusätzliche Parameterstudien durchgeführt werden können, um die bisher geltenden Verarbeitungsrichtlinien eingehender zu betrachten und möglicherweise neue Richtwerte zu empfehlen.

Experimentelle Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen wurden an Verbundproben aus Gips und Beton bzw. Mörtel sowie an Proben der einzelnen Baustoffe durchgeführt. Der Beton hat ein Wasser-Bindemittel-(w/z)-Verhältnis von 0,69 und ein Größtkorn von 8 mm. Es wurde ein handelsüblicher Gipsputz sowie eine Haftbrücke bei der Proben-Herstellung verwendet. Bei den Verbundproben wurde der Beton bereits nach 7 bzw. nach 21 Tagen Hydratation verputzt. Es wurden sowohl Verbundproben mit als auch ohne Haftbrücke hergestellt. Ferner wurden auch Gipsputzproben aus mehreren Schadensfällen in die Untersuchungen mit einbezogen.

Materialspezifische Kenngrößen

An den einzelnen Materialien Beton und Gipsputz wurden die für die Simulation benötigten materialabhängigen Kenngrößen wie Wasserdesorptionsisotherme, Porosität, etc. ermittelt ([3]). Darüber hinaus wurden am Beispiel von Kalium mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse feuchteabhängige Diffusionskoeffizienten des hier verwendeten Gipsputzes und Betons ermittelt.
Zur Überprüfung der von Transreac berechneten Feuchtetransportprozesse bzw. der Feuchteweiterverteilung wurden Putz- und Betonproben bei kontinuierlicher Austrocknung unter kontrollierten Bedingungen mittels Kernspinresonanz (NMR) untersucht. Dazu wurde die zeitabhängige Feuchteverteilung innerhalb zylindrischer Materialproben, mit einer Höhe von 12 cm und einem Durchmesser von 5 cm, ermittelt.

Veränderungen des Haftverbundes zwischen Gipsputz und Beton

Zur Beobachtung des Ablösevorganges von Gipsputz von Beton wurden Betonplatten (20 cm x 20 cm x 10 cm) sowohl mit als auch ohne Haftbrücke verputzt und in einem Klima von 20°C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit (r.L.) gelagert. Mittels Abklopfens wurden die Proben während der gesamten Zeit auf Hohlstellen hin untersucht. Da nach 24 Monaten kein nennenswerter Haftungsverlust oder eine Hohlstelle festgestellt werden konnte, wurde ein Teil der Proben in ein Klima von 20°C und 85% r.L. umgelagert und ein weiteres Drittel mit einem zusätzlichen Fußbad (Unterseite des Betons in Wasser) ebenfalls bei 20°C und 85% r.L. gelagert. Das letzte Drittel verblieb bei 20°C und 65% r.L..
Nach unterschiedlichen Zeitabschnitten wurden die Verbundkörper auf ihre Haftzugfestigkeit hin überprüft. Die Ergebnisse sind in Abb.1 dargestellt, beginnend ab einer Lage-

rung von 24 Monaten. Zum großen Teil erfolgte der Abriss im Gipsputz, folglich ist die Haftung am Beton besser als die Eigenzugfestigkeit des Putzes. Auffällig ist, dass Adhäsionsversagen eher bei Verbundproben mit Haftbrücke auftrat (Abb. 1, Pfeile), obwohl an der Haftbrücke zu keiner Zeit Anzeichen von Auflösungserscheinung in Form von Verseifung oder Versprödung zu erkennen waren. Doch auch in den Fällen von Adhäsionsversagen lagen die Haftzugfestigkeiten im Regelfall über der Mindesthaftzugfestigkeit von 0,1 N/mm^2 [2]. Die putzseitigen Abrissflächen wurden später mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) auf Syngenit hin untersucht, der häufig bei Gipsputzschäden zu beobachten ist.
Während des gesamten Zeitraums konnte an keiner der Proben durch Abklopfen eine Hohlstelle zwischen Putz und Putzgrund festgestellt werden.

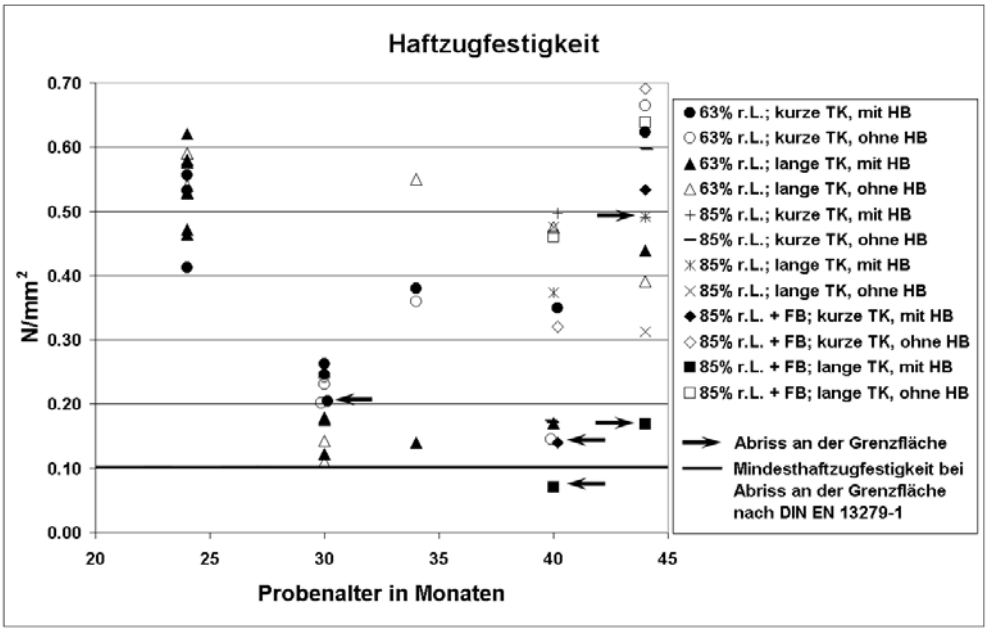


Abb. 1 Haftzugergebnisse
TK = Trocknungszeit; kurz = 7 Tage, lange = 21 Tage; HB = Haftbrücke

Syngenit als Phasenneubildung an der Grenzfläche Beton-Gips

Syngenit ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$) kann putzseitig an der Grenzfläche von Gipsputz und Beton entstehen, wenn mittels Feuchte Kalium aus dem Betonuntergrund in Richtung Grenzfläche transportiert wird. Somit kann es in einem Schadensfall letztendlich ein Indikator für es einen Feuchtetransport aus dem Beton heraus sein. Es ist dabei zu beachten, dass Syngenit ausschließlich auf den putzseitigen Haftzugflächen nachweisbar ist und nicht in der Tiefe des Gipsputzes. Zudem sitzt der entstandene Syngenit recht locker auf der Fläche auf und bereits geringste mechanische Beanspruchung (z.B. Abrieb während des Transportes durch übereinander gelagerte Proben oder leichtes Abwischen der Oberfläche) oder auch nur vorsichtiges Abblasen der Oberfläche kann die Syngenit-Kristalle von der Fläche entfernen, welche somit nicht mehr nachweisbar sind.
Syngenit kann mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) auf den nicht präparierten Haftflächen des Gipsputzes nachgewiesen werden. Zahlreiche putzseitige Haftzugflächen aus Schadensfällen, bei denen es zu einem vollständigen Adhäsionsbruch kam, wurden

mittels XRD auf Syngenit hin untersucht. Im Fall von Syngenit an der putzseitigen Haftfläche erhält man ein Diffraktogramm, wie es beispielhaft in Abb. dargestellt ist. Zu sehen sind die für Syngenit typischen Peaks bei den 2Theta-Winkeln 9,4°, 15,6°, 26,7° sowie eine charakteristischen Triple um 19°.

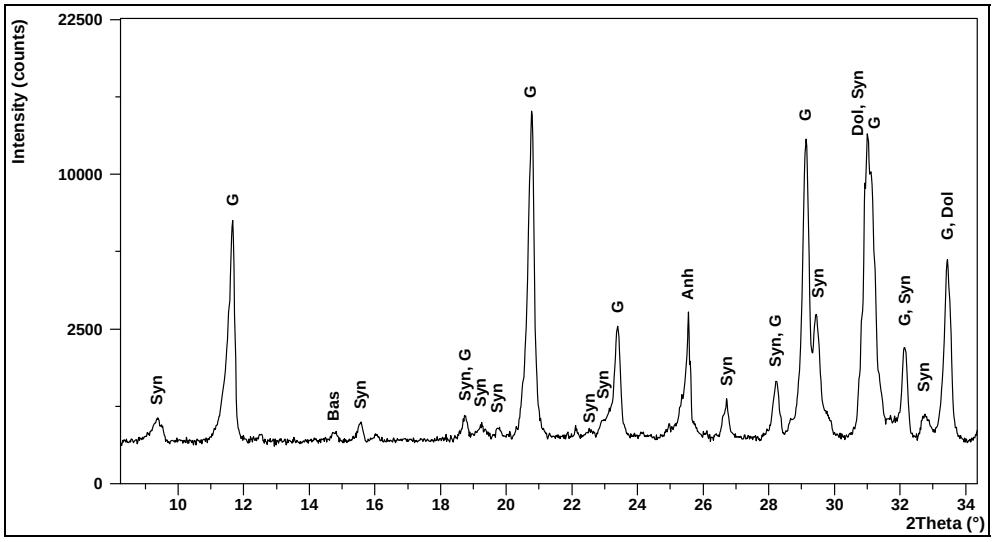


Abb. 2 XRD-Messung eines Schadenfalls, mit Feuchteeinwirkung;
Syn = Syngenit, G = Gips, Bas = Bassanit, Anh = Anhydrit, Dol = Dolomit

Aktuell wird an der Ermittlung eines unteren Grenzwertes für Syngenit-Anreicherung an der Grenzfläche Gipsputz-Beton gearbeitet, ab dem definitiv mit einem Haftungsverlust von Gipsputz von Betonuntergründen zu rechnen ist. Möglicherweise kann aus den Analysen der Proben aus Schadensfällen ein solcher Mindestwert festgestellt werden. Um diesen Mindestwert an Syngenit abschätzen zu können, werden zusätzlich an putzseitigen Haftzugflächen, welche einen vollständigen Adhäsionsbruch aufweisen jedoch nachweislich frei von Syngenit sind, vergleichende Messreihen durchgeführt, indem sukzessiv ein Syngenit-Pulver auf die Oberfläche aufgebracht und anschließend im XRD analysiert wird. Durch die Verwendung von Proben aus Schadensfällen mit vollständigem Adhäsionsbruch ist gewährleistet, dass man für feuchtebedingte Schadensfälle typische Probenoberflächen untersucht und diese mit einander vergleichbar sind.
Die aufgebrachte Menge an Syngenit wird graphisch gegen die Intensität des Syngenit-Peaks bei 2Theta = 9,4° (Abb. 2) aufgetragen. In die so erstellten Vergleichskurven werden die Analysenergebnisse der Proben aus Schadensfällen aufgetragen, um die sich auf den Haftflächen befindliche Menge an Syngenit einzugrenzen. Um den Einfluss der Oberflächenrauhigkeit abschätzen zu können, werden zum Vergleich die gleichen Messreihen auch auf „glatten Schalungsseiten“ von Gipsputzprismen aus dem Labor durchgeführt.
In Abb. 3 ist eine so ermittelte Vergleichskurve dargestellt. Es ist eine langsam ansteigende Intensitätszunahme, bei zunehmender Syngenitmenge auf der Probenfläche – wie zu erwarten war. In die Grafik wurden auch zwei Messwerte von Proben aus Schadensfällen eingefügt. Nach den noch vorläufigen Messreihen, liegen die niedrigsten gemessenen Syngenit-Konzentrationen auf den Haftflächen einiger Schadensfälle in einem Bereich von 710 mg/m^2. Um diese Werte auf eine breitere Basis stellen zu können, be-

darf es künftig noch mehr zusätzlicher Messwerte, sowohl von Schadensfällen als auch in Form solcher Vergleichskurven.
Zusätzlich zur Grenzwertbestimmung werden die XRD-Analysen zur Überprüfung des Simulationsprogrammes Transreac herangezogen, mit welchem derartige feuchtebedingte Schadensfälle zukünftig berechnet werden sollen.

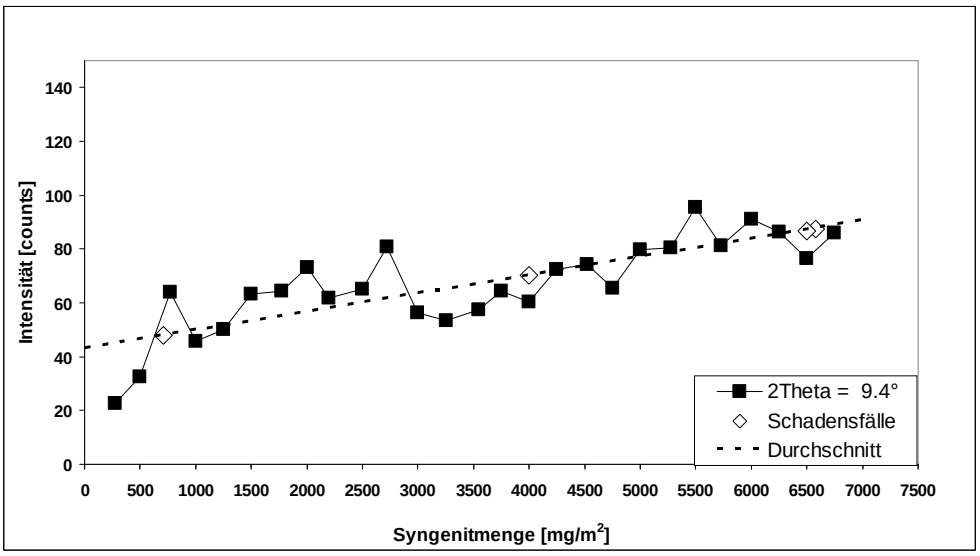


Abb. 3 Syngenit-Referenzkurve

Gefügeveränderungen an der Grenzfläche des Gipsputzes

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden die putzseitigen Abrissflächen unter Zuhilfenahme von Elementanalysen (EDX) visuell auf Veränderungen hin näher betrachtet. Speziell hinsichtlich der möglichen Veränderungen des Gipsgefüges, sprich Lösung oder Rekristallisation des Gipses, sowie neu gebildetem Syngenit. Dazu wurden Haftzugflächen im REM untersucht, die nicht nur einen vollständigen Adhäsionsbruch zeigten, sondern bei denen zusätzlich in einer XRD-Analyse deutliche Syngenit-Peaks angezeigt wurden (siehe Abb. 2). Als Referenzmaterial für Gipsputz-Haftflächen, bei denen es zu keinem schädlichen Feuchteeinfluss kam, wurden Laborprismen aus Gipsputz mit unterschiedlichen Wasser-Bindemittel-(w/b-)Werten verwendet. Die Laborproben wurden mit einer Haftbrücke hergestellt, welche nach Trocknung der Probe und vor der Analyse im REM manuell wieder entfernt wurde. Darüber hinaus wurden von Verbundproben aus dem Labor, welche nach Haftzugprüfungen nicht weiter verwendet wurden, verbliebener Gipsputz so entfernt, dass die putzseitige Haftfläche sichtbar war und Vergleichsaufnahmen gemacht werden konnten. Es handelte sich hierbei um Proben, an denen die Haftzugprüfungen keine auffälligen Haftverluste aufwiesen und nun bei 53% r.L. und 23°C aufbewahrt wurden.
Abb. 4 zeigt zunächst beispielhaft die putzseitige Abrissfläche einer solchen Laborprobe. Klar zu sehen sind die typischen Formen von Gipskristallen und deren Bruchkanten und –flächen. Ganz anders kann dagegen eine Abrissfläche von einem eindeutig feuchtebedingten Schadensfall aussehen, wie sie beispielhaft in Abb. 5 anhand einer putzseitigen Abrissfläche einer Verbundprobe aus dem Labor mit nachträglichem Feuchteeintrag gezeigt wird. In Abb. 5 sind neben gut ausgebildeten Gipskristallen, viele klei-

nere Kristalle zu erkennen, die deutlich kleiner als 2 µm sind. Deren Kristallkanten sind sehr stark gerundet, was als Hinweis auf einen Anlöseprozess gedeutet werden kann.

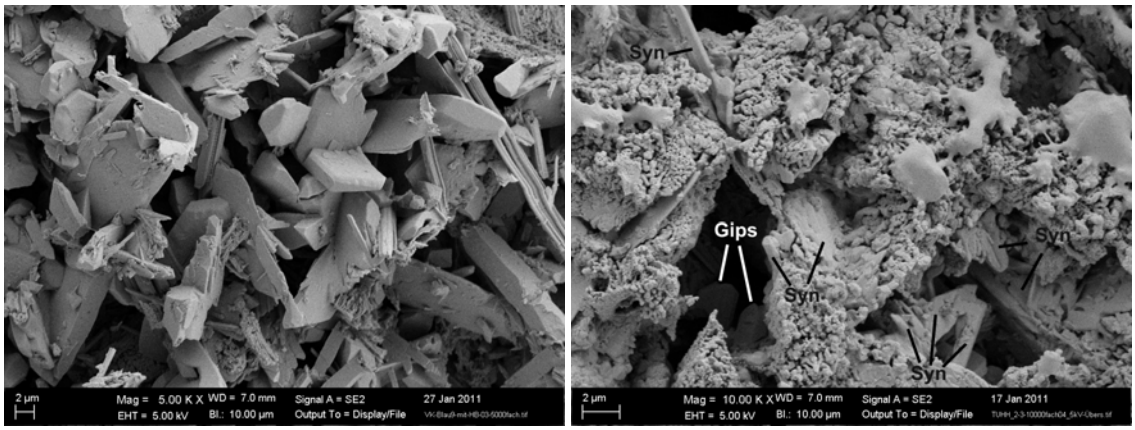


Abb. 4 Links: REM-Aufnahme einer putzseitigen Abrissfläche einer aufbewahrten schadensfreien Labor-Verbundprobe.

Abb. 5 Rechts: REM-Aufnahme einer putzseitigen Abrissfläche eines Schadensfalls mit Feuchteeintrag: Syn = Syngenit

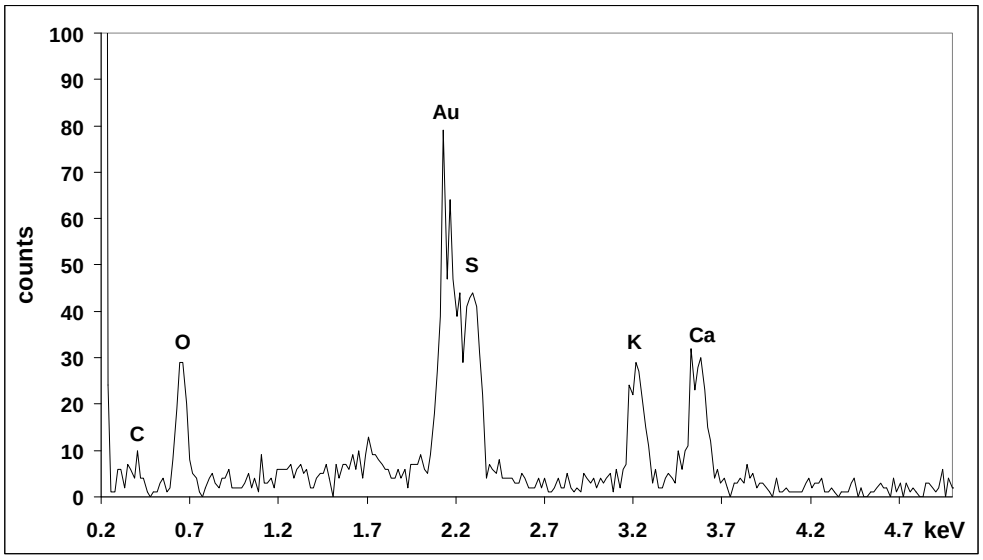


Abb. 6 EDX-Messung des Kristalls oben rechts aus Abb. 5

Zwischen die Gipskristalle sind große kristallähnliche „Massen“ eingelagert, mit stark gerundeten Kanten und ohne klare Kristallformen (Syn in Abb. 5). EDX-Analysen (Abb. 6) belegen, dass diese Kristalle Kalium enthalten. Kalium, welches nur mittels Feuchte aus dem Beton an die Grenzfläche von Gipsputz und Beton transportierten worden sein kann. Somit sind diese Kristallformen mit den nur wenig ausgebildeten Kanten mit höchster Wahrscheinlichkeit Syngenit. Wie Versuche an Verbundproben gezeigt haben, ist es dabei scheinbar unerheblich, wann dieser Feuchtestrom aus dem Beton zur Grenzfläche einsetzt. Die Verbundproben aus Beton und Gipsputz, die mehrere Jahre bei einem Klima von 20°C und 65% relativer Luftfeuchte gelagert worden sind, haben gezeigt, dass es auch noch nach Jahren zu einem vollständigen Haftungsversagen und einer Syngenit-Bildung im Kontaktbereich von Gipsputz und Beton

kommen kann, sobald ein ausreichend hoher Feuchtestrom – in diesem Fall wurden die Verbundproben mit der Betonunterseite in ein Wasserbad gestellt - aus dem Beton heraus einsetzt.
Möglich ist jedoch auch eine prismatische Kristallform des Syngenits (Abb. 7 und Abb. 8). Grund für die doch recht unterschiedlichen Erscheinungsformen könnten Unterschiede der aus dem Beton heraus transportierten Kaliummenge und der Stärke des Feuchtestroms sein.

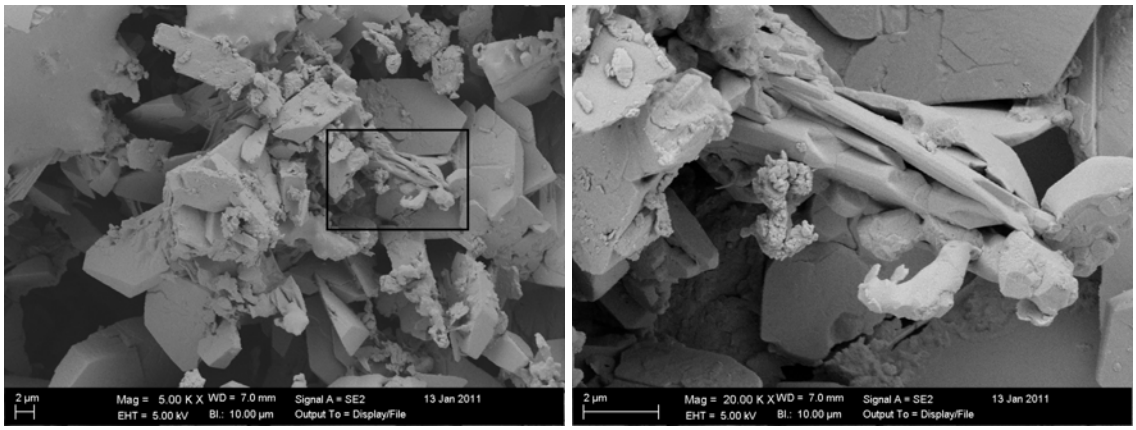


Abb. 7 REM-Aufnahme einer putzseitigen Abrissfläche mit Syngenit-Nadeln; Schadensfall mit Feuchteeinwirkung aus dem Beton;
links: 5000-fache Vergrößerung; rechts: 20.000-fache Vergrößerung

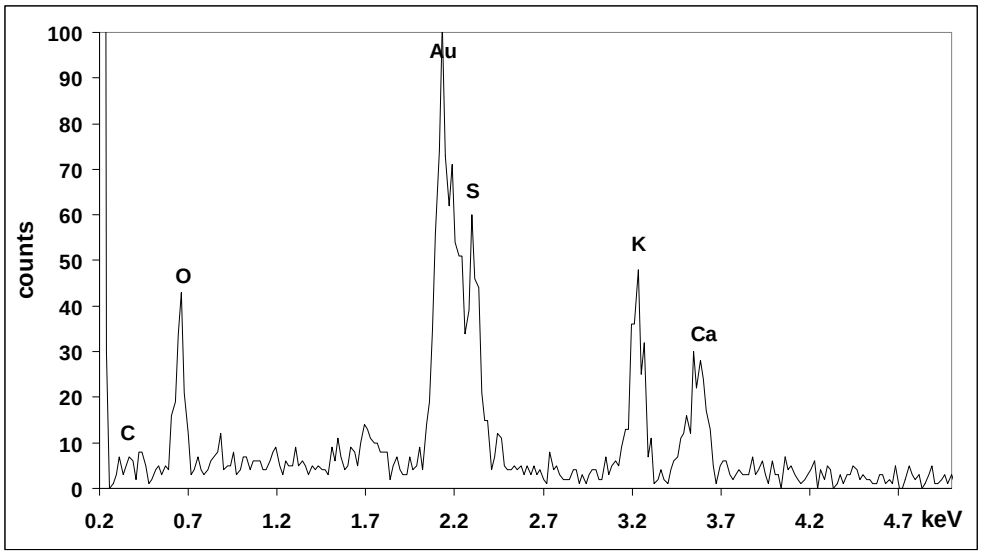


Abb. 8 EDX-Messung des nadelförmigen Kristalls in Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.

Simulationsberechnungen des Schadensprozess

Simulationsprogramm Transreac

Transreac ist ein Programm zur Simulation von chemischen Reaktions- und Transportprozessen in Baustoffen, wie zum Beispiel Korrosionsprozesse in Betonbauteilen ([5]-

[9]). In der Hauptsache ist Transreac eine Kombination aus einem Reaktionsmodel, einem Transportmodel sowie Modulen für die Aktualisierung von Transportparametern in korrodierten Bereichen und Modulen, mit welchen korrosive Auswirkungen simuliert werden können, wie zum Beispiel Ausdehnung in Folge von Sulfatangriffen.

Parameterstudien mit Transreac

Für die Simulation mit Transreac wird ein Bauteil in einzelne Ortselemente unterteilt. Die Schichtdicken nehmen in Richtung des Kontaktes von Gips und Beton hin ab, da in diesem Bereich die wesentlichen Reaktionen zu erwarten sind – wie die Lösung von Gips oder die Neubildung von Syngenit – und somit eine höhere Auflösung dieses Bereichs erzielt wird. Den Ortselementen werden die Materialien Luft, Gipsputz und Beton zugeordnet, wobei das Luftelement die umgebenden Klimarandbedingungen (Temperatur und relative Luftfeuchte) abbildet. Die Problematik der feuchtebedingten Gipsputzschäden kann durch eine eindimensionale Simulation des Feuchte- und Stofftransports abgedeckt werden. Für Parameterstudien werden die Umgebungsbedingungen wie Luftfeuchte und Temperatur variiert sowie der Feuchtegehalt des Betons zum Zeitpunkt des Verputzens. Da zunächst erst überprüft werden soll, ob Syngenit in jeden Fall an der Grenzfläche Gipsputz-Beton gebildet wird – und wenn ja wie viel – oder ob er ausschließlich bei ausreichendem Feuchtestrom entstehen kann, kann die Simulation vorerst vereinfachend ohne Haftbrücke durchgeführt werden. Die materialspezifischen Eingangsgrößen für die Simulation (z.B. Wasseraufnahme, Porosität etc.) wurden vorher experimentell bestimmt.
Initiale Randbedingungen zum Zeitpunkt des Verputzens sind 51% r.L. und 23°C und einen hohen Feuchtegehalt im Gipsputz. Der Feuchtegehalt des Betons variiert in Abhängigkeit der Austrocknungsdauer vor dem Verputzen. Berechnet wurde ein Zeitraum von insgesamt 3 Jahren.
In Abb. 9 sind die berechneten Mengen an entstehendem Syngenit dargestellt, wenn der Betonuntergrund nach 8 Wochen Hydratationszeit verputzt wird. Es ist zu sehen, dass putzseitig an der Grenzfläche zum Beton eine Syngenit-Neubildung berechnet wird. Damit einhergehend wird auch ein Lösungsprozess des Gipses von Transreac berechnet. In wie weit die Größenordnungen der jeweiligen Konzentrationen in Relation zu tatsächlichen Konzentrationen in einem realen Schadensfall stehen, gilt es noch abschließend zu klären.

Fazit

Die Versuche an den Labor-Verbundproben belegen, dass auch bei vorzeitigem Verputzen von Betonuntergründen mit Gipsputz ein ausreichender Haftverbund möglich ist, vorausgesetzt, die das Bauteil umgebende Luftfeuchte ist niedrig genug. Andererseits kann es auch noch nach Jahren zur Lösung von Gips an der Grenzfläche kommen sowie zur Bildung von Syngenit und einem vollständigen Haftungsverlust, sobald der Feuchtestrom aus dem Beton groß genug. Eine Haftbrücke verhindert die Gipsputzablösung nicht.
Die Mindestmenge an Syngenit, die notwendig ist um einen schadensauslösenden Haftungsverlust von Gipsputz auf Beton anzuzeigen, ist noch nicht abschließend geklärt.

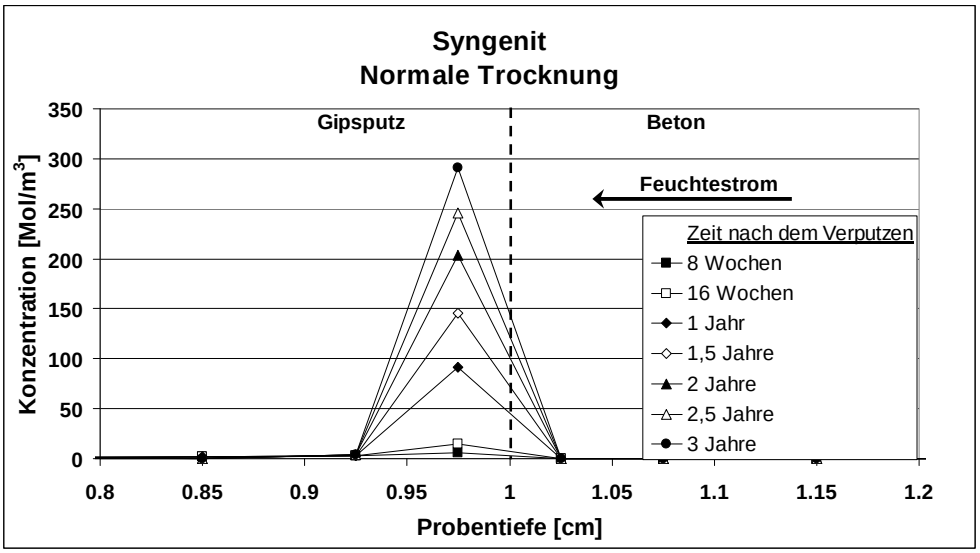


Abb. 9 Syngenit-Konzentration an der Grenzfläche

Dazu müssen in der Zukunft noch mehr feuchtebedingte Schadensfälle analysiert werden. Zusätzlich sind noch mehr Messreihen zu Vergleichszwecken erforderlich um ausreichend belastbare Durchschnittwerte zu erhalten. Es erscheint jedoch möglich eine solche Mindestmenge zu definieren.
Simulationen mit Transreac zeigen, dass die Syngenit-Neubildung an der Grenzfläche Gipsputz-Beton prinzipiell berechnet werden kann. Die sich daraus ergebenden Konzentrationen müssen noch mit weiteren Analysen von Schadensfällen abgeglichen werden.
Zum aktuellen Zeitpunkt ist es noch nicht möglich neue Empfehlungen zum Verputzen von Betonuntergründen zu definieren. Es ist jedoch offensichtlich, dass die zeitabhängigen Klimarandbedingungen eine entscheidende Rolle für die Dauerhaftigkeit des Verbundsystems spielen. Eine pauschale Wartezeit (60 frostfreie Tage) ist zum Vermeiden von Schäden nicht geeignet. Ist die relative Luftfeuchte während der Wartezeit hoch genug, dann ist trotz Einhalten der Wartezeit mit Schäden im Haftverbund von Gipsputz und Beton zu rechnen. Andererseits kann bei guten Austrocknungsbedingungen schneller verputzt werden.

Literatur:

[1] DIN V 18550: *Putz und Putzsysteme – Ausführung*; April 2005

[2] DIN EN 13279-1: Gipsbinder und Gips-Trockenmörtel, Beuth Verlag, 2008

[3] M. Heidmann, F. Schmidt-Döhl, E. Rigo: *Extension and Application of the Simulation Program Transreac to Investigate Debonding of Gypsum Plaster and Concrete* - In L. Franke, G. Deckelmann, R. Espinosa-Marzal (ed.): Simulation of Time Dependent Degradation of Porius Materials. (2009), pp. 351-365

[4] Merkblatt: *Gipsputze und gipshaltige Putze auf Beton*, Stuckgewerbebund (2002)

[5] Rigo, E., et al.: *Transreac: a model for the calculation of combined chemical reactions and transport processes and its extension to a probabilistic model* – In: Cement and Concrete Research (2005), Bd. 35, pp. 1734-1740.

[6] Schmidt-Döhl, F.: *Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe*, Technische Universität Braunschweig, Dissertation (1996)

[7] Schmidt-Döhl, F.;Rostásy, F.S: *A model for the calculation of combined chemical reactions and transport processes and its application to the corrosion of mineral-building materials Part I. Simulation model*, - In: Cement and Concrete Research (1999), Bd. 29, pp. 1039-1045.

[8] Schmidt-Döhl, F.; Rostásy, F.S: *A model for the calculation of combined chemical reactions and transport processes and its application to the corrosion of mineral-building materials Part II. Experimental verification*, - In: Cement and Concrete Research (1999), Bd. 29, pp. 1047-1053.

[9] Schmidt-Döhl, F., et al.: *Chemical attack on mineral building materials, features andexamples of the simulation program transreac* - In: F. Stangenberg, O.T. Bruhns, D. Hartmann, G. Meschke (ed.): Proceedings of the Second International Conference Lifetime-Oriented Design Concepts, (2004), pp. 269-278

E. Rigo, J. Bertram, H. Budelmann, H. Twelmeier

Untersuchungen zum Beitrag von bayrischem und rheinischem Trass zur Bildung des Schadminerals Ettringit

Früher fand das Bindemittel Gips in einigen Regionen Deutschlands, in denen sich Gipslagerstätten befinden, auch im Außenbereich als Mauer-, Verfug- oder Putzmörtel Anwendung /1/, z.B. im südlichen Schleswig-Holstein (Bad Segeberger Gips), Hamburg, Lüneburg (mit Gips vom Lüneburger „Kalkberg"), im Harz, Harzvorland und im nördlichen Thüringer Becken.

Werden bei der Sanierung gipshaltigen Mauerwerks Mörtel mit hydraulischen Bindemitteln eingesetzt, führt dies bei auseichendem Feuchteangebot zur Bildung von Schadmineralen. Daher wurden Bindemittel mit einem hohen Sulfat-widerstand entwickelt /2/,/3/,/4/. Aber auch an Objekten, die mit diesen sogenannten „treibresistenten" Mörteln saniert wurden, stellte sich oftmals wenige Jahre nach dem Einbau Rissbildung ein, die meist auf die treibenden Schadminerale Ettringit und Thaumasit zurückgeführt werden konnten. Abb. 1 zeigt die Rissbildung an einem mit Trass-Kalk-Mörtel verpressten Objekt.

Abb. 1:

Risse infolge der Bildung von Schadmineralen, die Maschenweite des Netzes beträgt 1cm

Zu dieser Problematik wurde das WTA-Merkblatt 2-11 /1/ erstellt, aus dem hervorgeht, dass Mörtel mit hydraulischen Bindemitteln nicht für die Sanierung gipshaltigen Mauerwerks geeignet sind.

In eigenen Versuchen ergaben sich Hinweise darauf, dass auch die Verwendung von Trass in einem Luftkalkmörtel zur Bildung von Ettringit führen kann. Diese Beobachtung und die auftretenden Schadensfälle an Objekten, an denen Trass-Kalk-Mörtel eingesetzt wurden, gaben Anlass zur Untersuchung des Beitrages von rheinischem und bayrischem Trasses zur Bildung von Schadmineralen.

Vorversuche zur Löslichkeit des Aluminiums aus den Trassen

In Vorversuchen wurde untersucht, unter welchen Bedingungen und in welchem Ausmaß das in den Gesteinsgläsern des bayrischen und rheinischen Trasses enthaltene Aluminium löslich ist und somit grundsätzlich für eine Ettringitbildung zur Verfügung steht. Die Löslichkeit des Aluminiums aus den Trassen wurde für verschiedene Lösungsbedingungen ermittelt. Die nachfolgende Beschreibung des Versuchsaufbaus und die Vorstellung der Ergebnisse beschränken sich auf einen ausgewählten Teil der durchgeführten Versuche /5/.

Das bayrische und rheinische Trassmehl wurde jeweils in einem Feststoff-Lösungsverhältnis von 1:100 in $Ca(OH)_2$-Lösungen eingebracht. Die $Ca(OH)_2$-Lösungen wurden auf die pH-Werte von 10 und 12 eingestellt. Zudem wurde eine gesättigte $Ca(OH)_2$-Lösung zu der KOH bis zu einem pH-Wert von 13,5 zugesetzt wurde, verwendet.

Die unterschiedlichen Konzentrationen bzw. pH-Werte der Lösungen wurden in Anlehnung an die pH-Stabilitätsbereiche des Schadminerals Ettringit gewählt. Der pH-Wert von 10 definiert ein schwach alkalisches Milieu, in dem eine Ettringitbildung laut den Untersuchungen von BOLLMANN /6/ als sehr unwahrscheinlich angesehen werden kann. Der pH-Wert 12 repräsentiert hingegen ein Milieu, in dem die Bildung von Ettringit sehr wahrscheinlich ist, sofern alle Komponenten für die Bildungsreaktion vorliegen. Der höchste pH-Wert mit 13,5 liegt in einem hoch alkalischen Bereich, in dem sich Ettringit nur in geringen Mengen ausbildet und bereits gebildetes Ettringit sich wieder zu zersetzen beginnt /2/.

Der Temperatureinfluss auf die Aluminiumlöslichkeit wurde ebenfalls untersucht. Je pH-Wert wurden unterschiedlich temperierte Lösungsmedien mit 5°C, 20°C und 30°C verwendet.

Die quantitative Bestimmung der gelösten Aluminiummengen in den verschiedenen Lösungen wurde nach 7, 14, 28, 56 und 98 Tagen Versuchsdauer mittels Graphitrohr-AAS vorgenommen.

Es stellte sich deutlich heraus, dass mit einem höheren pH-Wert der Lösungen eine Zunahme der gelösten Aluminiummengen in den Lösungsmedien einherging (siehe Abb. 2). Bezüglich des Temperatureinflusses auf die Löslichkeit des Aluminiums ergaben sich weniger eindeutige Erkenntnisse. Bei dem rheinischen Trassmehl war mit zunehmender Temperatur tendenziell eine gesteigerte Löslichkeit des Aluminiums erkennbar. Bei den Lösungen mit bayrischem Trass konnte hingegen ausschließlich bei den hoch-

konzentrierten Lösungen (pH 13,5) eine gesteigerte Aluminiumlöslichkeit bei höheren Temperaturen eindeutig festgestellt werden. Bei den sehr niedrigen Aluminiumkonzentrationen, die insbesondere in den $Ca(OH)_2$-Lösungen mit pH-Wert 10 gemessen wurden, war eine Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit nicht mehr eindeutig nachweisbar.

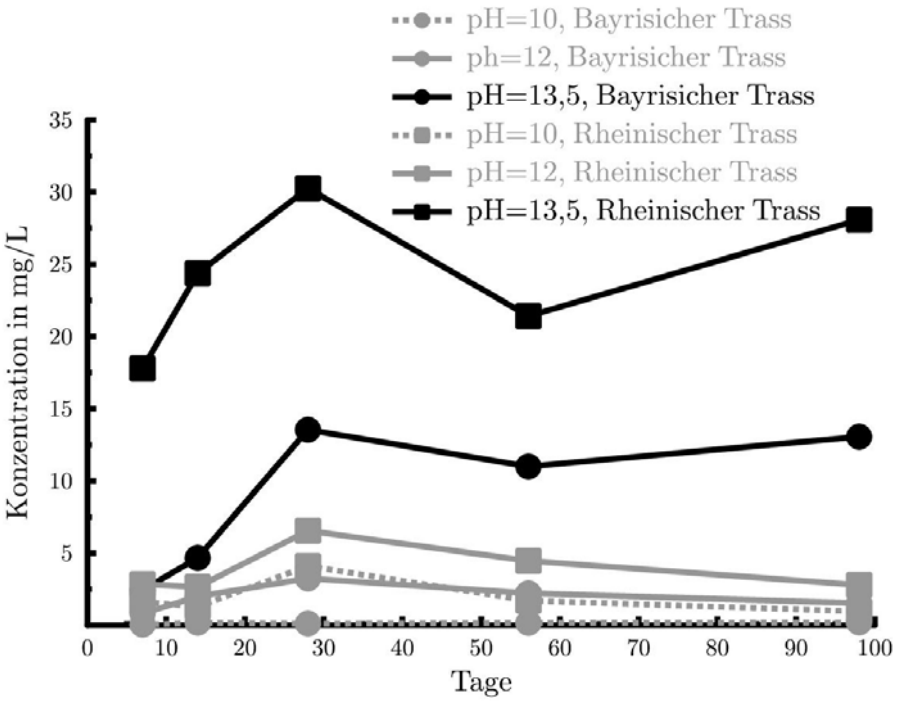


Abb. 2:

Aus rheinischem und bayrischem Trass in KOH gelöste Aluminium-Ionen bei unterschiedlichen pH-Werten

Ein Vergleich der beiden Trassarten in Bezug auf das Ausmaß ihrer Aluminiumlöslichkeit ergab wie erwartet, dass in den mit rheinischem Trass versetzten Lösungen deutlich höhere Aluminiumkonzentrationen feststellbar waren als in den Lösungen mit bayrischem Trass. Dies ist auf die höhere Reaktivität des rheinischen Trasses zurückzuführen, die wiederum durch den höheren Alkaliengehalt im rheinischen Trass bewirkt wird /7/.

Versuche zur Ettringitbildung in Trass-Kalk-Dihydrat-Prismen

Da die Möglichkeit der Lösung von Aluminium-Ionen aus Trass nachgewiesen wurde, wurde in nachfolgenden Versuchsreihen (Hauptversuche) den Bedingungen einer Ettringitbildung nachgegangen. An Normprismen, hergestellt aus Bindemittelpasten, wurden Dehnungsmessungen und Röntgenbeugungsanalysen durchgeführt. Die Bindemittelmischungen setzten sich aus den Komponenten Trass, Luftkalk und Dihydrat zusammen. Dadurch wurden alle notwendigen chemischen Bestandteile für eine mögliche Ettringitbildung vorgehalten. Durch die wiederholten Messungen der Prismendehnungen sollten expansive Treibreaktionen erkannt werden und durch Röntgenbeugungsanalysen sollte überprüft werden, ob die beobachteten Dehnungen tatsächlich auf eine Ettringitbildung zurückzuführen seien.

Für die Hauptversuche wurden Normprismen aus vier verschiedenen Pastenmischungen hergestellt. Tab. 1 zeigt die Bindemittelanteile dieser Mischungen. Die Variation der Mischungen bestand in einer Abstufung des Trass/Kalk-Verhältnisses. Der Anteil des Dihydrates wurde in allen Mischungen konstant gehalten und betrug 20 M.-% des Trass/Kalk-Gemisches.

	Bindemittelanteile in M.-%		
Bezeichnung (Trass/Kalk-Verhältnis)	**Trass**	**CL 90**	**Dihydrat**
Referenzmischung	0	83,33	16,66
R70/30 und B70/30	58,34	24,99	16,66
R50/50 und B50/50	41,65	41,65	16,66
R30/70 und B30/70	24,99	58,34	16,66
R = Rheinischer Trass, B = Bayrischer Trass			

Tab. 1: Pasten-mischungen

Um die Wahrscheinlichkeit einer Herkunft des Aluminiums aus dem Kalk so gering wie möglich zu halten, wurde ein CL 90 verwendet. Laut chemischer Analyse lag der Aluminiumgehalt des verwendeten Kalkes bei 0,8 M.-%.

Mit der Verwendung von bereits hydratisiertem Gips, sollten die Gegebenheiten in der Praxis aufgriffen werden, da bei der Verpressung eines gipshaltigen Mauerwerkes mit einem trasshaltigen Sanierungsmörtel, der Gips im Mauerwerk ebenfalls in hydratisierter Form, also Dihydrat vorliegt.

Beim Herstellen der Pasten wurde das Wasser/Feststoff-Verhältnis so gewählt, dass eine verarbeitungsgerechte Konsistenz entstand und eine ausreichende Verarbeitungszeit gewährleistet war.

Die Prismen wurden einen Tag bei 20°C und 65% relativer Luftfeuchte in den Prismenformen gelagert. Anschließend wurden sie ausgeschalt und in zwei unterschiedliche Versuchklimate eingelagert:

- Klima 1: Temperatur 5°C / relative Luftfeuchte ca. 90%
- Klima 2: Temperatur 20°C/ relative Luftfeuchte ca. 95%

Mit der Wahl der Temperaturen wurde, wie zuvor in den Lösungsversuchen, auf günstige thermische Bedingungen für die Thaumasitbildung (5°C) und Ettringitbildung (20°C) abgezielt.

Da die hergestellten Prismen bei einer kontinuierlichen Wasserlagerung nicht beständig waren, sollte ein für die Schadmineralbildung ausreichendes Feuchteangebot durch die hohen Luftfeuchten bereitgestellt werden. Es wurde angenommen, dass derart hohe Luftfeuchten zur Wassersättigung im Porenraum der Prismen führen. Während der Versuche stellte sich jedoch heraus, dass die Porensättigung nicht erreicht wurde.

Um dennoch ein ausreichendes Feuchteangebot in den Prismen gewährleisten zu können, wurden die Prismen einem 10-minütigen Wasserbad unterzogen, das nach Bedarf wiederholt wurde. Die Zeitpunkte der Wasserbäder sind in den folgenden Abbildungen eingezeichnet. Näheres dazu auch in /5/. Die Abb. 3 bis 5 zeigen die gemittelten Dehnungen.

Die Dehnungen der Prismen vor dem ersten Wasserbad werden vorwiegend auf die Herstellungsfeuchte der Prismen und der verlangsamten Austrocknung aufgrund der hohen relativen Luftfeuchten in den Versuchsklimaten zurückgeführt.

Ob in dieser ersten Versuchsphase eine Ettringitbildung anteilig für die Dehnungen der Prismen verantwortlich war, wurde röntgengenographisch nicht untersucht.

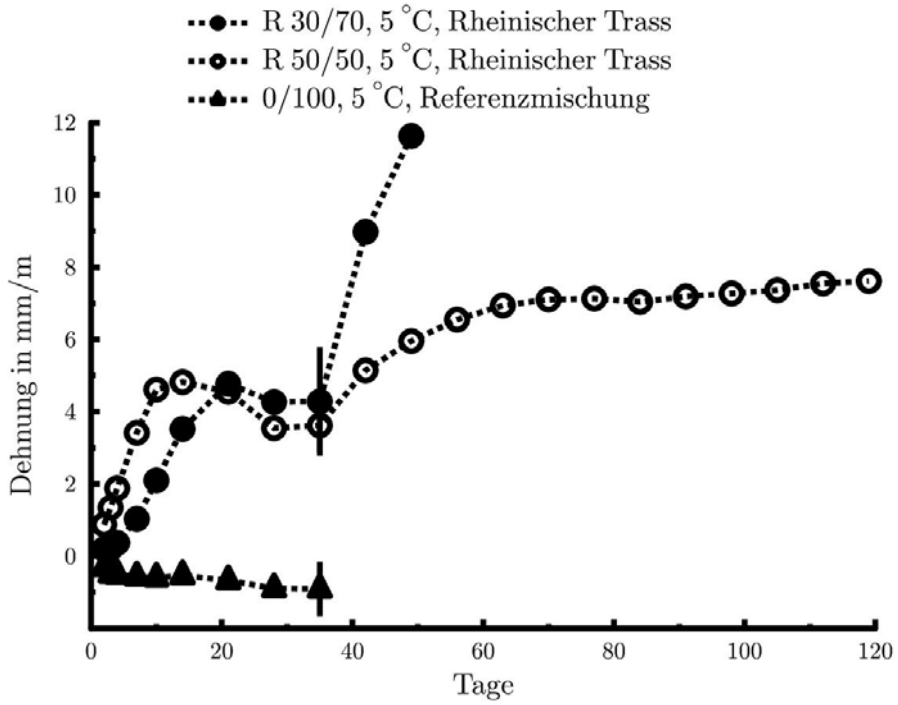


Abb. 3:

Einfluss des Kalkgehaltes auf die mittleren Dehnungen der Prismen mit rheinischem Trass bei 5°C, die Zeitpunkte der Wasserbäder sind durch senkrechte Linien gekennzeichnet

Die zweite Versuchsphase nach dem ersten Wasserbad lieferte bezüglich einer Ettringitbildung in den Prismen hingegen eindeutige Ergebnisse. Da die Prismendehnungen bei einer Lagerungstemperatur von 5°C noch Wochen nach dem Wasserbad nahezu konstant zunahmen (siehe Abb. 3 bis Abb. 5), waren Treibreaktionen als Dehnungsursache nahe liegend.

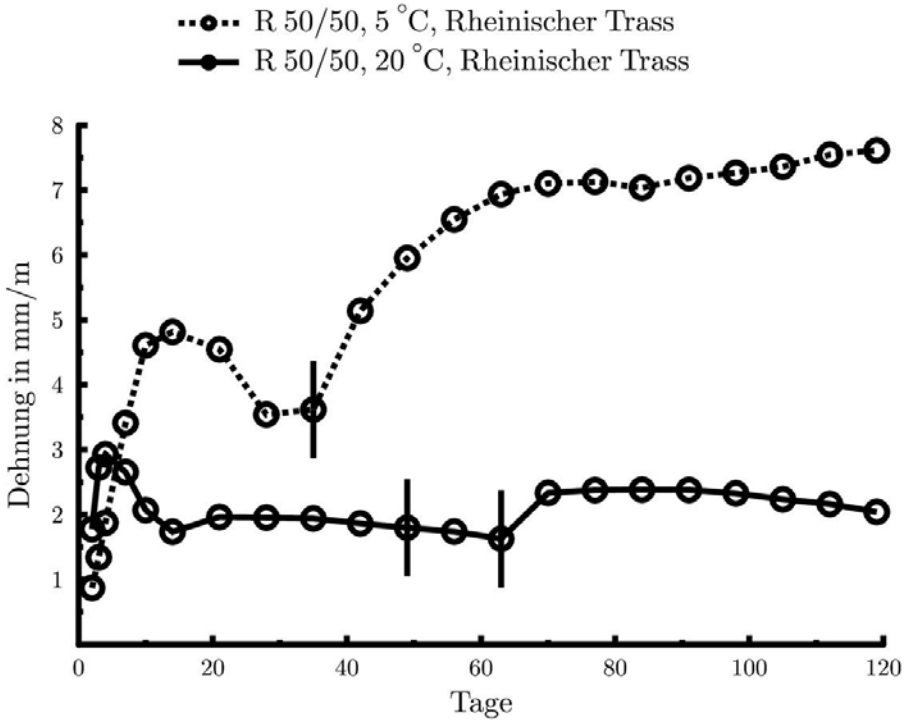


Abb. 4:

Einfluss der Temperatur auf die mittleren Dehnungen der Prismen mit einem rheinischen Trass/Kalk-Verhältnis 50/50, die Zeitpunkte der Wasserbäder sind durch senkrechte Linien gekennzeichnet

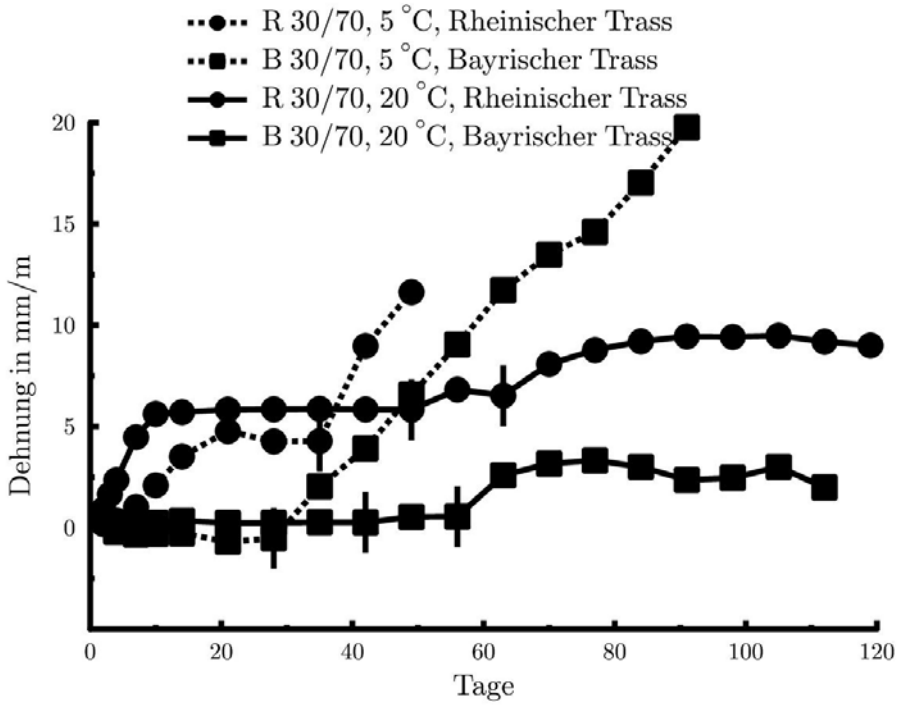


Abb. 5:

Einfluss der Trassart auf die mittleren Dehnungen der Prismen mit einem Trass/Kalk-Verhältnis 30/70, die Zeitpunkte der Wasserbäder sind durch senkrechte Linien gekennzeichnet

Stichprobenartig durchgeführte Röntgenbeugungsanalysen an den stark expandierten Prismen R30/70, B30/70 und B50/50 bestätigten, dass sich zehn Wochen nach Versuchsbeginn zum Teil beachtliche Mengen an Ettringit in den Prismen gebildet hatten.

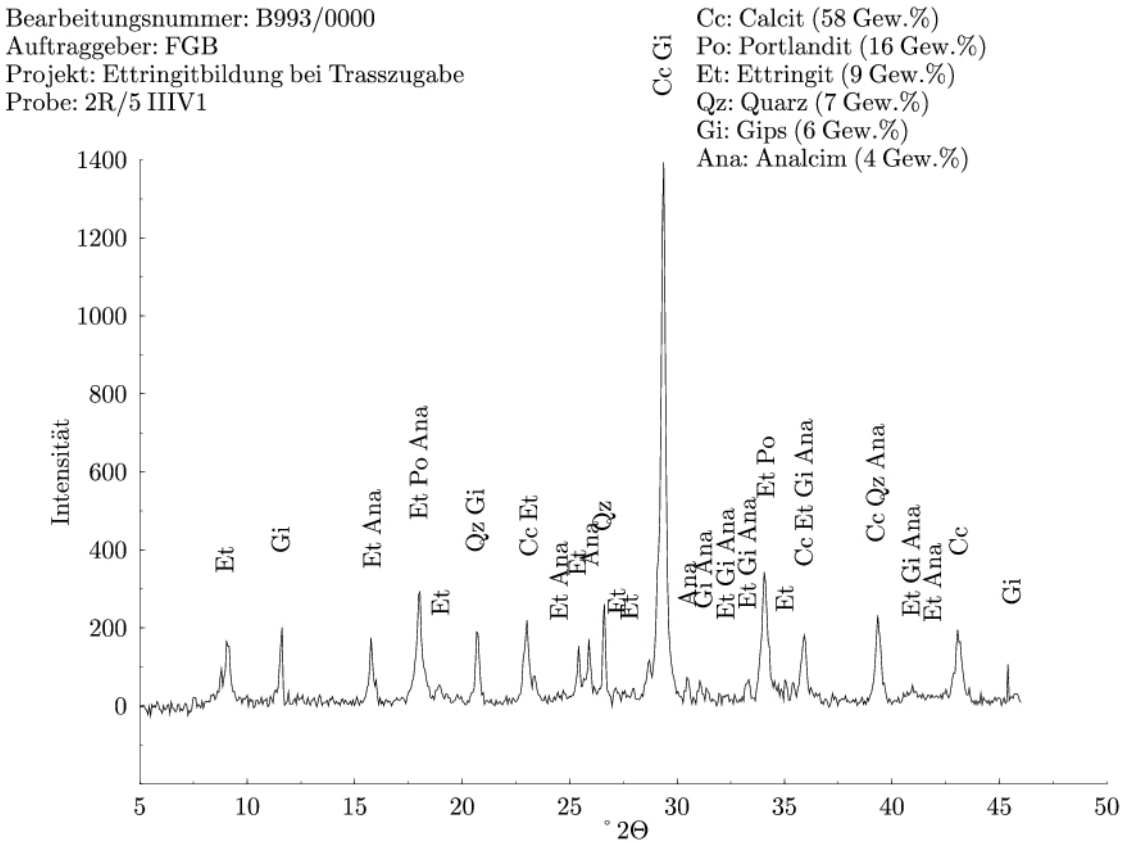


Abb. 6: Röntgenbeugungsdiagramm R30/70-Prisma 10 Wochen gelagert bei 5°C

Eine Bildung des Schadminerals Thaumasit konnte bei denjenigen Prismenproben, die einen sehr ausgeprägten Ettringitpeak (2θ = 9,146°) aufwiesen (siehe Abb. 6), mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Das zur Ettringitbildung notwendige Aluminium stammt nicht aus der Kalkkomponente, was durch eine röntgengenographische Untersuchung des Referenzprismenmaterials bestätigt wurde.

Der thermische Einfluss auf die Ettringitbildungsreaktion zeigt sich nach den Zeitpunkten der Wasserbäder ebenfalls deutlich. Die bei 5°C gelagerten Prismen unterlagen weitaus höheren Dehnungen (siehe Abb. 4 und 5). Unter diesen Lagerungsbedingungen waren zudem keine weiteren Wasserbäder für eine Aktivierung der Prismendehnungen erforderlich, während bei 20°C nach einiger Zeit wieder ein Schwinden der Prismen einsetzte. Die aufgenommene Feuchte konnte bei Normaltemperatur anscheinend nur bedingt in Treibreaktionen umgesetzt werden, bevor sie verdunstete. Erst nach einem dritten länger andauernden Wasserbad, waren auch hier stärkere, anhaltende Dehnungen zu verzeichnen.

Hinsichtlich des der Wirkung des Trass/Kalk-Verhältnisses ließ sich aus den Dehnungsmessungen der Prismen mit rheinischem Trass ableiten, dass stärkere Treibdehnungen mit steigendem Kalkanteil zu verzeichnen waren (siehe Abb. 3). Aus den Dehnungen der Prismen mit bayrischem Trass war dieser Zusammenhang nicht eindeutig ersichtlich, aber auch nicht auszuschließen. Mit zunehmendem Kalkanteil stieg der pH-

Wert der Porenlösung und es lösten sich folglich mehr Aluminium-Ionen heraus. So kann der Einfluss des Kalkanteils auf den Einfluss des pH-Wertes zurückgeführt werden.

Ein Vergleich der Prismendehnungen hinsichtlich der verschiedenen Trasse (siehe Abb. 5) macht deutlich, dass trotz der festgestellten deutlich geringeren Aluminiumlöslichkeit des bayrischen Trasses, die Treibdehnungen der Prismen mit rheinischem und bayrischem Trass ein nahezu vergleichbares Niveau zeigten. Dies deutet darauf hin, dass selbst bei einer geringen Aluminiumlöslichkeit die Gefahr von schädigenden Treibdehnungen durch eine Ettringitbildung besteht.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Mit einer ersten Versuchsreihe konnte gezeigt werden, das bei pH-Wert-Verhältnissen, die in Porenlösungen von Mörteln vorherrschen, für eine Ettringitbildung ausreichende Aluminiummengen aus dem Glaskörper der Trasse herausgelöst werden. Je höher die Alkalität des Lösungsmediums eingestellt wurde, desto größer waren auch die aus den Trassen herausgelösten Aluminiummengen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Normprismen aus den Komponenten Trass (bayrischer oder rheinischer), Luftkalk CL90 und Dihydrat zusammengesetzt und bei unterschiedlichen Klimaten (5°C, 20°C und 90% RF bzw. 95 % RF) gelagert. Nach 10 Wochen stellten sich bei den meisten Prismen Dehnungen ein, die eindeutig auf eine Ettringitbildung zurückzuführen waren. Röntgenografische Untersuchungen bestätigten diesen Befund.

Damit wurde gezeigt, dass nicht nur die Aluminate der hydraulischen Phasen, sondern auch das im Glaskörper des Trasses gebundene Aluminium bei ausreichend hoher Alkalität für eine sekundäre Ettringitbildung zur Verfügung steht.

Literatur

/1/ WTA Merkblatt 2-11/D: *Gipsmörtel im historischen Mauerwerksbau und an Außenfassaden*. Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege, Fraunhofer IRB Verlag 2008

/2/ Mehr, S.: *Entwicklung von sulfatbeständigen Mörteln auf Zement-Hüttensand-Puzzolan-Basis.* Dissertation RWTH Aachen 1986

/3/ Knöfel, D., Trautmann, L.: *Entwicklung eines Hüttensand-Gips-Portlandzement-Mörtels zur Injektion in mehrschaliges Mauerwerk, Teil 1: Optimierung des Bindemittels.* ZKG Zement-Kalk-Gips 46, S. 95-101, 1993

/4/ Stürmer, S.: *Injektionsschaummörtel für die Sanierung historischen Mauerwerks unter besonderer Berücksichtigung bauschädlicher Salze*. Dissertation Bauhaus-Universität Weimar, 1997

/5/ Bertram, J.: *Untersuchungen bezüglich des Beitrages von bayrischem und rheinischem Trass zur Bildung des Schadminerals Ettringit*. Braunschweig, Technische Universität, Studienarbeit, 2008

/6/ Bollmann, K.: *Ettringitbildung in nichtwärmebehandelten Betonen.* Dissertation, Dissertation Bauhaus-Universität Weimar, 2000

/7/ Schwiete, H.-E.; Ludwig, U.; Wigger, K.-H.: Die Konstitution einiger rheinischer und bayrischer Trasse. Köln; Opladen : Westdeutscher Verlag, 1961

Verfasser

Dr.-Ing. E. Rigo
Materialprüfanstalt für das Bauwesen
Beethovenstr. 52
38106 Braunschweig
e.rigo@ibmb.tu-bs.de
Tel.: 0531/391-5403

Dipl.-Ing. Jessica Bertram
Bertha-von-Suttner-Str. 8
21335 Lüneburg
jessica.bertram@web.de

Prof. Dr.-Ing. H. Budelmann
Dipl.-Ing. H. Twelmeier
Technische Universität Braunschweig iBMB
Beethovenstr. 52
38106 Braunschweig
h.twelmeier@ibmb.tu-bs.de
Tel.: 0531/391-5509

A. Kudyakov, L. Anikanowa

Poröse Wandbaumaterialien auf der Basis des saueren Fluoranhydrids

Für die Lösung der Aufgabe des Ressourcensparens, für Reduzierung der Energieintensität sowie Erhöhung der Konkurrenzfähigkeit von Wandbaumaterialien, ist es notwendig in der Produktion intensiv unkonventionelle natürliche Rohstoffe und Industrieabfälle einzusetzen und innovative technologische Verfahren für deren Verarbeitung zu entwickeln. Heutzutage sind wärmeeffiziente Materialien auf der Basis von Gips und gipshaltigen Ausgangskomponente aktuell [1, 2].

Im vorliegenden Artikel sind Forschungsergebnisse der komplexen Verwendung des Fluoranhydrids, eines Abfalls von Flußsäureproduktion, zur Erzeugung der porösen Wandbaumaterialien präsentiert. Nach Analysenergebnissen der rationalen Einsatzgebiete des Fluoranhydrids, haben die Autoren den Schluss gezogen, dass man es am optimalsten als Bindemittel für verschiedene Baumaterialien-und Erzeugnisse verwenden sollte. Hauptschwierigkeiten, die bei der Verwendung des Fluoranhydrids in der Produktion von porösen Wandbaumaterialien entstehen, lassen sich damit erklären, dass in ihm Reste von Schwefelsäure vorhanden sind, die man unbedingt mit Kalk, Kalkmehl oder Zement neutralisieren muss [2]. Zur Steigerung der Bindefähigkeit des Fluoranhydrids wird empfohlen eine Reihe von Arbeitsgängen zu machen und komplexe Zusätze zu benutzen, was bei der Produktion von porösen Wandbaumaterialien nicht immer optimal ist [3]. Am Lehrstuhl für Baumaterialien – und Technologien der Tomsker Architektur-und Bauuniversität sind wissenschaftlich begründete Zusammensetzungen und technologische Verfahren für Herstellung von porösen wärmeeffizienten Materialien mit Verwendung des Fluoranhydrids vor dem Neutralisierungsstadium (saueres Fluoranhydrid) und nach der Neutralisierung entwickelt worden. Dabei hat das Fluoranhydrid in der Mischung die Funktion eines porenbildenden Zusatzes und gleichzeitig des Härtungskatalysators. Die Erzeugung der notwendigen Festigkeit erfolgt durch Hydration und Härtung des sulfathaltigen Bindemittels und die wärmedämmenden Eigenschaften werden durch die Poren in den Produkten gewährleistet.

Nach der Analyse der bekannten Anfertigungsarten von gasgefüllten Bauverbundwerkstoffen unter Berücksichtigung der stofflichen Zusammensetzung der Bindemittel auf der Fluoranhydrid-Basis wurden folgende Arten der Porenbildung ausgewählt:

- für Mischungen mit Verwendung des saueren Fluoranhydrids: Einführung in die Mischung Komponente, die das Gas bei der Zusammenwirkung mit Resten der Schwefelsäure erzeugen
- für Mischungen mit neutralisiertem Fluoranhydrid: Einsatz von Zutaten für Gaserzeugung, die sich in der Mischung zerlegen. Dabei bilden die gaserzeugenden Zutaten mit Ausgangsstoff keine Komponente, die eine negative Auswirkung auf die Qualität der hergestellten Materialien hat.

Dem Porenbildungsprozess der Struktur des wärmeeffizienten Materials aus saueren Fluoranhydrid nach der ersten Art sind Zusammenwirkungsreaktionen der

Schwefelsäurereste mit Zutaten unter Begleitung der Gasausscheidung: Silberbronze und Kalziumkarbonat, zugrunde gelegt. Die Gasausscheidung erfolgt dabei entsprechend folgender Gleichung:

$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$
$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

In der ersten Gleichung erfolgt das Massenblähen durch Wasserstoffausscheidung und in der zweiten durch Kohlensäuregas. Auf diese Art erzeugte poröse Wandbaumaterialien haben eine durchschnittliche Dichte von 900-1100 kg/m^3, bei einer Druckfestigkeit von 2-2,5 MPa. Es wurde eine Nichtübereistimmung zwischen der Gasbildungsschnelligkeit und dem Abbinden der Fluoranhydrid-Mischung festgestellt, was zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Poren im Volumen führt. Im oberen Teil des abgebundenen Materials konzentrieren sich große Poren. Zur Regulierung der Strukturbildungsprozesse und der Gasausscheidung wird in die Fluoranhydrid-Mischung Baugips zugegeben. Da das Fluoranhydrid ein Abfall von Flußsäureproduktion ist, und das Karbonat-Mehl durch das Mahlen des Naturkalks erzeugt wurde, wird eine wesentliche Preisreduzierung des Endproduktes gewährleistet. Auf diese Art wurden poröse Wandbaumaterialien mit folgenden physikalisch-mechanischen Charakteristiken erzeugt: Druckfestigkeit 1,6-4,6 MPa; durchschnittliche Dichte 550-1100 kg/m^3

Der Herstellungsprozess der Produkte aus entwickelten Mischungen besteht aus folgenden Arbeitsgängen:

-Vordosierung der Ausgangskomponente (Fluoranhydrid, Karbonat-Mehl, Komponente, die die Viskosität regulieren). Als Dosator werden übliche Bunkerdosator für Gipsbinder benutzt;

-Vermischung der Komponente in einem üblichen Mischer mit Wasser im Laufe von 1-2 Minuten;

-trockene Mineralisierung mit Baugips;

-Formung in Springformen;

-Abbinden in Kammern bei Temperatur 40-60 ºC im Laufe von 24 Stunden.

Bei der zweiten Art wird die Porenbildung durch das Zerlegen in der Baumischung des mit Abbindewasser eingeführten Hydroperoxyds nach der unten angeführten Gleichung erreicht:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

Dabei wurde die durchschnittliche Dichte der porösen Verbundwerkstoffe mit der Menge des Gaserzeugers, des wasserharten Verhältnisses, der Zusammensetzung und der Feinheit des Fluoranhydrid-Mahlens reguliert. Die Menge des Porenbildners ist festgelegt unter Berücksichtigung der Gashaltfähigkeit der Mischung. Auf der Abbildung 1 ist die Abhängigkeit des Ausbreitens der porösen Fluoranhydrid-Mischung von dem wasserharten Verhältnis dargestellt.

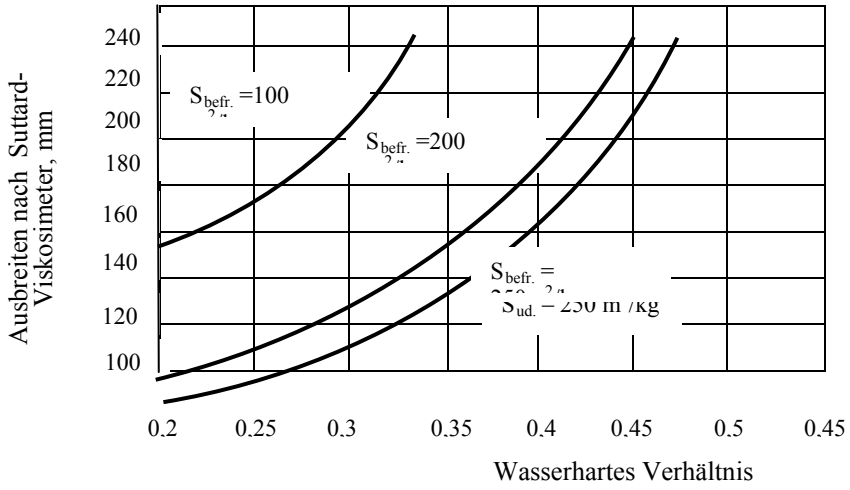
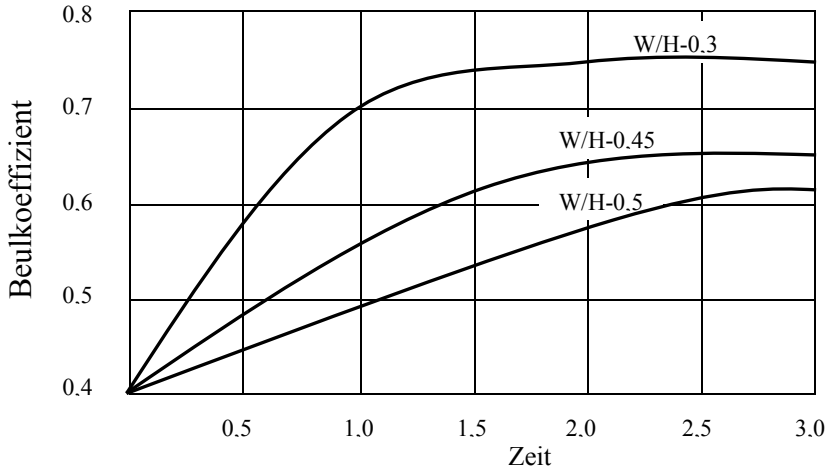


Abb. 1 – Abhängigkeit des Ausbreitens der porösen Mischung vom wasserharten Verhältnis und der spezifischen Oberfläche des Fluoranhydrids

Ein befriedigender Zustand der Baumischung wurde durch die Benutzung des Fluoranhydrids mit spezifischer Oberfläche von 250 m^2/kg erreicht, dabei kommen keine Segregation und Sedimentation auf, das Gas wird in der Mischung gut aufgehalten. Der Porenbildungsgrad wurde nach dem Beulkoeffizient bewertet.

Die Ausbeulenkinetik, die den Verlauf der Gaserzeugungs-und Strukturbildungsprozesse darstellt, wurde bei verschiedenen wasserharten Verhältnissen geforscht (Abb.2). Es wurde festgestellt, dass mit der Reduzierung des wasserharten Verhältnisses steigt die Intensivität des Mischungsausbeulens.



Ausbeulen, Stunde

Abb. 2 – Ausbeulendiagramm der porösen Mischung

Bei wasserhartem Verhältnis = 0,3 endet das Mischungsausbeulen in einer Stunde, bei wasserhartem Verhältnis = 0,5 in zwei Stunden. Der maximale Beulkoeffizient ($K_в$ = 0,75) wurde bei wasserhartem Verhältnis = 0,3 erreicht. Für die Abbindenzeitregulierung wurde in die Baumischung auf der Basis des neutralisierten Fluoranhydrids Kaliumsulfat zugegeben[3, 4]. Es wurde festgestellt, dass bei der Steigerung des Hydroperoxyd von 6 auf 14 kg pro 1 m^3
Mischung reduziert sich die durchschnittliche Dichte der Muster von 1200 auf 720 kg/m^3 und die Druckfestigkeit von 2,5 auf 0,3MPa. Aufgrund der erzielten Forschungsergebnisse wurden optimale Zusammensetzungen der porösen Kompostionen für Herstellung der Wandbaumaterialien festgestellt.

Es wurde festgestellt, dass für die Herstellung einer gleichartigen Masse, die harten Komponente 3 bis 5 min. mit 80% Abbindewasser gemischt werden, dann wird ein gasbildender Zusatz mit dem Rest des Abbindewassers zugegeben und noch 2 bis 3 min. gemischt. Die Formung der Erzeugnisse erfolgt durch das Gießen. Das Trocknen erfolgt bei Temperatur 50 -60 ^{0}C.
Interessant scheint die Forschung im Bereich der Entwicklung der Zusammensetzungen und Erlernung der Eigenschaften von Wandbaumaterialien aus zusammengesetzten gipspolymeren Mischungen [5] zu sein, in deren die Schwefelsäure des Fluoranhydrids als Katalysator des Harzhärtens auftritt. Es wurde eine optimale Zusammensetzung der gipspolymeren Wandbaumaterialien entwickelt, zu deren Zusammensetzung folgende Komponente gehören: Baugips-35-51 %, Harnstoff-Aldehyd-Harz-12,2-12,8 %, Torf-10-24 %, Fluoranhydrid-1,38-2,56 %, Wasser-23-28 %. Verbrauch des Fluoranhydrids wird abhängig von dem Schwefelsäureinhalt in ihm festgelegt.
Der Herstellungsprozess der Erzeugnisse aus der gipspolymeren Mischung besteht aus folgenden Arbeitsgängen: Komponentendosierung, Vermischung, Formung und Trocknen. Die Formung des Erzeugnisses erfolgt durch Pressung mit der weiteren Wärmebehandlung bei 100 ^{0}C. Es wurde festgestellt, dass die Verwendung des Fluoranhydrids als Härtekatalysator für Harnstoff-Aldehyd-Harz die Festigkeitseigenschaften des Erzeugnisses erhöhen erlaubt. Dadurch wurden Erzeugnisse mit folgenden physikalisch –mechanischen Charakteristiken erzeugt: durchschnittliche Dichte-500-1200 kg/m^3 , Druckfestigkeit-5,0-7,0 MPa.

Die entwickelten Zusammensetzungen der porösen Fluoranhydrids-Bau-Verbindungsstoffe und die Herstellungstechnologien der Erzeugnisse werden bei der Produktion der Wandbaumaterialien für Flachbau (Steine, Blocks, Siegelsteine und Paneele) empfohlen.

Die technologischen Lösungen wurden patentiert (Patent № 74385), es sind auch technische Bedingungen auf das Erzeugnis sowie das technologische Reglement zur Herstellung der porösen Wandbaumaterialien ausgearbeitet worden.

Literatur

/1/ Fischer, H.B.; Nowak, S.; Müller, M. "Alterung" von Calciumsulfaten. (16. ibausil); 20. -23 September 2006, Weimar, Bundesrepublik Deutschland, Band 1, S. 1017-0732.

/2/ Fedortschuk Ju.M. Technischer Anhydrit. Seine Eigenschaften und Anwendung. TPU-Verlag, Tomsk, 2005. – 111 s.

/3/ Kudyakov A., Anikanowa L., Redlich V. Wärmedämmmaterialen mit Fluoranhydriten Bindemitteln. 17. Internationale Baustofftagung (Ibausil). Tagungsbericht – Band 1. – Weimar, Deutschland, 2009.- S. 1-0885 - 1-0889.

/4/ Kudyakov A., Anikanowa L., Redlich V. Internationaler Sammelband der wissenschaftlichen Arbeiten. Progressive Materialien und Technologien im modernen Bauwesen. Einfluss der Mikrofüllstoffe auf die Eigenschaften der Gipsbinder. Nowosibirsk, 2007-2008. - S. 115-118.

/5/ Kolkataewa N., Garkawi M., Einfluss der styrol-akryl Emulsion auf physikalisch-mechanisch und Betriebseigenschaften der Gipsmaterialien. Baumaterialien. -2007. - №9. - S. 22-23.

Verfasser

Prof. Dr. A. Kudyakov
Bauuniversität Tomsk
Soljanaja Platz 2
634003 Tomsk

Dr. Ing. L. Anikanowa
Bauuniversität Tomsk
Soljanaja Platz 2
634003 Tomsk

Q.L. Yu and H.J.H. Brouwers

Self-compacting gypsum based light-weight composite: theoretical and experimental study

Abstract

This article addresses experiments and theories of a novel self-compacting gypsum based light-weight composite (SGLC), wherein β-hemihydrate was used as binder and one light-weight material (0-2 mm) was used as aggregates. The mix of the new composite was designed based on packing theory applying the modified Andreasen and Andersen (A&A) grading line to achieve an optimal packing of all the applied solid materials. The effect of the distribution modulus (q) in the Andreasen and Andersen equation was investigated. The developed mix was studied from its both fresh and hardened state, including the flowability, density (porosity), and mechanical properties. The thermal physical properties of the new developed composite were investigated too. The study demonstrates a considerable improvement of the new composite from both thermal and mechanical properties compared to normal gypsum plasterboard.

Introduction

Gypsum plaster is one of the earliest building materials elaborated by mankind and its utilization history can be traced to 4000 years ago. Gypsum plasterboard, usually produced from β-hemihydrate, is used extensively for interior walls or ceilings due to its easy fabrication features, excellent fire resistance properties, environmental friendliness, aesthetics, low price, etc. A high amount of excess water is usually needed for the β-hemihydrate hydration to produce gypsum plasterboard, whereas the removal of the excess water during the curing period causes some conflicting consequences such as a great consumption of heat energy and a high porosity of the final gypsum /1/. It is demonstrated that the resulted low thermal conductivity contributes a slower heat transfer between the indoor and outdoor environment, which leads to a better indoor thermal comfort, as well as a good fire resistance. However, the resulted low strength causes not only a limitation of the application of the gypsum board but also a swift strength degradation during a fire, which then leads to a quick failure of the structure.
Numerous efforts were already spent to address this problem, for instance applying fibers such as glass fibers, carbon fibers, polyester fibers, and natural fibers to reinforce gypsum board. But these reinforcements have more or less disadvantages. Singh and Garg /2/ reported short chopped glass fibers could not contribute the strength improvement. Eve et al. /3, 4/ reported a reduction of Young's modulus and the strength of the gypsum composites when increasing the content of polyamide fibers and polypropylene fibers. Colak /5/ investigated the polymer of methylmethacrylate (MMA) reinforced plaster composites and reported no strength improvement was achieved at a low MMA content of until 10% by weight. Deng and Furuno /6/ reported that with a length of 12 mm and content of 12% by weight, polypropylene fibers reinforced gypsum particleboard (gypsum as a binder, and wood particles as the strengthening material) can achieve an optimal performance (physical and mechanical properties), but

such a high amount of fiber reinforcement cause a considerable cost increase and also mixing difficulties. Hernandez-Olivares et al. /7/ reported that short sisal fibers could not contribute to the fire resistance property of the reinforced gypsum board.
The present research aims at the development of a gypsum based light-weight composite. A light-weight aggregate (LWA) was used to achieve a good thermal property of the developed composite. The mortar mix was designed based on the packing theory applying the modified Andreasen and Andersen (A&A) grading line to obtain an optimal packing of all the applied solid materials, which then will lead to an optimal mechanical properties. The effect of the distribution modulus (q) in the Andreasen and Andersen equation was investigated. The developed mix was studied in both fresh and hardened states, including the flowability, density (porosity) and mechanical properties. The thermal physical properties of the new developed composite were investigated as well.

Mix design concept

One of the current gypsum plasterboard production characteristics is the self-compacting property, i.e., the generated gypsum can flow freely under its own weight into any shape, which will also be an important feature of the developed materials with the new mix design. Compared to the new concept of self-compacting gypsum based composite, self-compacting concrete (SCC) has been developed and studied for decades /8/. Brouwers and Radix /9/, and Hunger and Brouwers /10/ further improved the development of the SCC applying a particle size distribution (PSD) method, and they found that the PSD of all solids in their good performance should be in accordance with the modified grading line from Andreasen and Andersen /11/, reading

$$P(D) = \frac{D^q - D^q_{\min}}{D^q_{\max} - D^q_{\min}} \tag{1}$$

where D is the particle size in the mix, D_{max} and D_{min} are the maximum and minimum particle sizes in the mix, respectively, and q is the distribution modulus.
Applying the PSD theory, the particles can be better packed, which results in improved hardened properties as well as an improved workability since more water is available to act as a lubricant between the particles. Hüsken and Brouwers /12/ developed a new mix design tool using this theory considering the entire size range. In this developed tool, the modified Andreasen and Andersen curve works as a target function for the subsequent granular optimization of the individual materials. The proportions of the individual materials in the mix design are adjusted until an optimum fit is reached with the target value, using an optimization algorithm based on a Least Squares Method (LSM), i.e. the deviation between target curve and composed mix expressed by the sum of the squares of the residuals (RSS) at defined particle sizes. This design method can be expressed using Fig. 1, and a detailed description can be found in /12/.

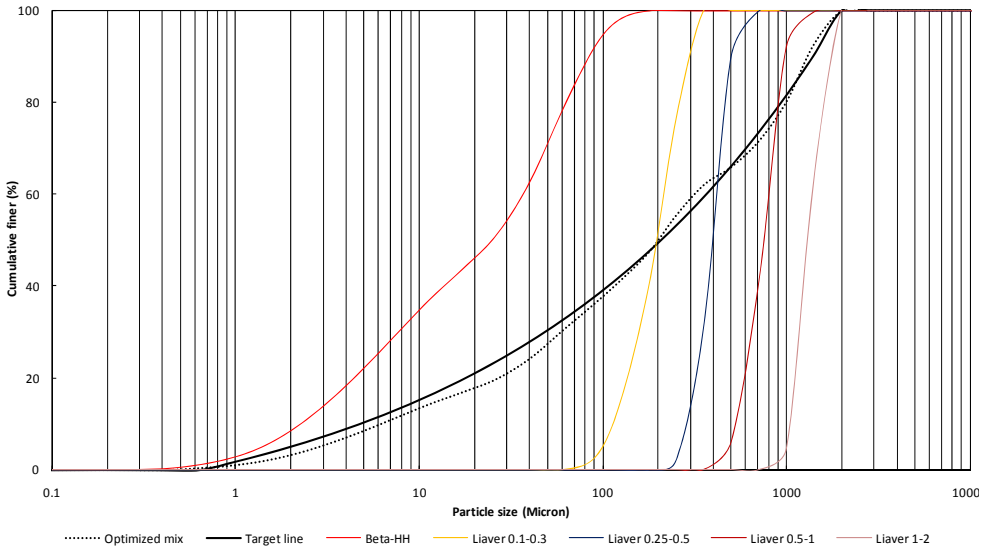


Fig. 1: The PSDs of the materials used in the mix design.

In this mix, β-hemihydrate was used as binder. The applied β-hemihydrate, produced from the flue gas desulfurization (FGD) gypsum, was provided by Knauf Gips KG (Germany). The X-ray diffraction (XRD) patterns shows that the β-hemihydrate almost entirely consists of $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$. The chemical analysis of the material carried out with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) is listed in Table 1. It is shown there are only very small impurities (Si, Mg and Al in total less than 3% by mass) in the sample, which also confirms the XRD result. The particle size distribution (PSD) was measured with Mastersizer 2000, and the result is shown in Fig. 1.

Element	**wt.%**	**at.%**	**K-Ratio**
O	48.86	67.84	0.0714
Mg	0.87	0.80	0.0030
Al	0.80	0.66	0.0037
Si	1.32	1.05	0.0082
S	21.46	14.87	0.1758
Ca	26.68	14.79	0.2285
Total	100.00	100.00	

Table 1. Chemical composition analysis from EDX.

The used light-weight aggregates here are produced from recycled expanded glass, which are closed hollow spherical particles. Different particle size groups of 0.1~0.3 mm, 0.25~0.5 mm, 0.5~1.0 mm, 1.0~2.0 mm were used in the present mix design (Fig. 1). The densities range from 0.35-0.81 g/cm^3 and the crushing resistance is over 3 N/mm^2. The chemical composition of them is listed in Table 2.

It is demonstrated that the paste content (defined as particles smaller than 125 μm) increases with the decrease of the distribution modulus /12/, which obviously affects the final properties of the developed mixture. Hunger and Brouwers /10/ recommended a range of $0.30 < q < 0.35$ for self-compacting concrete, while Hüsken and Brouwers /12/ suggested $0.35 < q < 0.40$ for earth-moist concrete (i.e. zero slump flow concrete). In

this study, the effect of the distribution modulus on the mechanical properties and thermal properties of the designed composite was investigated by using different values to find an optimal value.

Chemical composition	**wt.%**
SiO_2	71 ± 2
Al_2O_3	2 ± 0.3
Na_2O	3 ± 1
Fe_2O_3	0.5 ± 0.2
CaO	8 ± 2
MgO	2 ± 1
K_2O	1 ± 0.2
Trace	< 0.5

Table 2. Chemical composition of light-weight aggregates.

The water content affects significantly on both mechanical and thermal properties of the gypsum board, which was investigated in detail /1/ /13/. In the present study first the water demand was determined applying the mini-slump flow test. A detailed water demand test procedure and analysis can be found in Yu and Brouwers /1/ /14/. Several water/hemihydrate ratios were used in the mix design to try to achieve an optimal balance of both mechanical and thermal properties. A detailed analysis is presented elsewhere /15/. A special developed superplasticizer (SP) /16/ was applied to adjust the flow ability of the mixture to the desired value.

Material	**Mix 1**	**Mix 2**	**Mix 3**	**Mix 4**
Distribution modulus	0.20	0.25	0.30	0.35
β-hemihydrate (kg)	665.8	593.8	532.6	474.0
LWA 0.1-0.3mm (kg)	65.8	102.9	97.5	94.8
LWA 0.25-0.5mm (kg)	16.4	15.8	52.5	42.1
LWA 0.5-1.0mm (kg)	57.5	39.6	26.3	35.1
LWA 1.0-2.0mm (kg)	16.4	39.6	41.3	56.2
Water (kg)	429.4	385.9	372.8	355.5
SP/hemihydrate	0.2%	0.25%	0.3%	0.3%
Water/hemihydrate	0.60	0.65	0.70	0.75

Table 3. Dosages of the developed mixes (based on 1 m^3).

Table 3 shows four designed mixes applying different distribution moduli. Clearly we can see that the paste amount (here the β-hemihydrate) is increasing with a decrease of the distribution modulus.

The new composite in hardened state

The samples were cast using prisms with a size of 160 mm × 40 mm × 40 mm. After demoulding, the samples were cured at room temperature for 7 days, followed with a drying procedure in an oven at 40 °C until the mass is constant to remove the free moisture. All the tests were repeated three times, and in each time 6 samples were prepared with the same mix to assure the test results are representative.
The density is related strongly with the mechanical and thermal properties of gypsum board, which was studied in detail in Yu and Brouwers /1/ /13/. In the present study, the effect of the density on the new composite was studied as well. The density of the sample was calculated from its measured size and mass. Fig. 2 shows a relation between the calculated density and the applied distribution modulus. It is clear that the density was influenced significantly by the distribution modulus. The density reduces with the increase of the distribution modulus. This can be explained from the reduction of the paste amount when the distribution modulus increases, which leads to a decrease of the density of the composite due to the low density of the used aggregates.

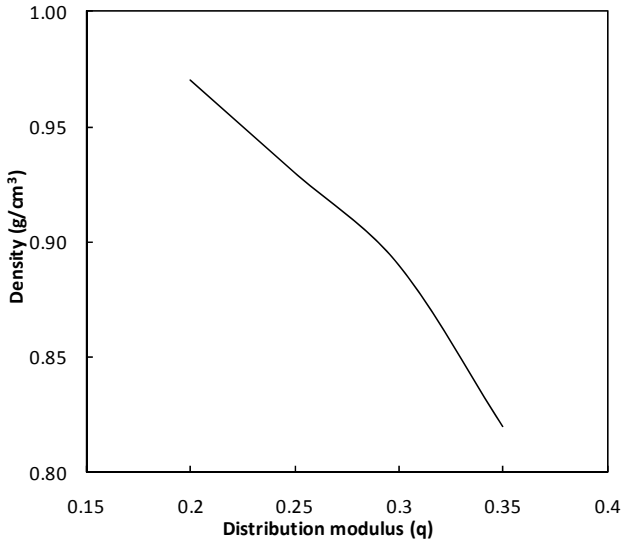


Fig. 2: The relation between the distribution modulus and the computed density.

The mechanical properties of the samples with the optimized mix design were investigated from its flexural and compressive strength. The flexural strength was measured with the three-point bending test following the standard EN 13279-2 /17/. A load was applied vertically by means of the loading roller to the opposite side face of the prism with a rate of (50 ± 10) N/s until fracture. The compressive strength was measured with the half prisms left from the flexural test on the molded side faces over an area of 40 mm × 40 mm with a load rate of (2400 ± 200) N/s until fracture.
The flexural strength is calculated from

$$\sigma_f = \frac{3F_{rupt}L_0}{2WH^2} \tag{2}$$

where F_{rupt} is the breaking load (N), L_0 the distance between the supports of the bending machine (mm), W (mm) and H (mm) the width and height of the samples, respectively.
The compressive strength is calculated from

$$\sigma_c = \frac{F_c}{1600mm^2} \tag{3}$$

where F_c is the maximum load at fracture (N).
The results of the strength versus the distribution modulus are shown in Figs. 3 and 4.

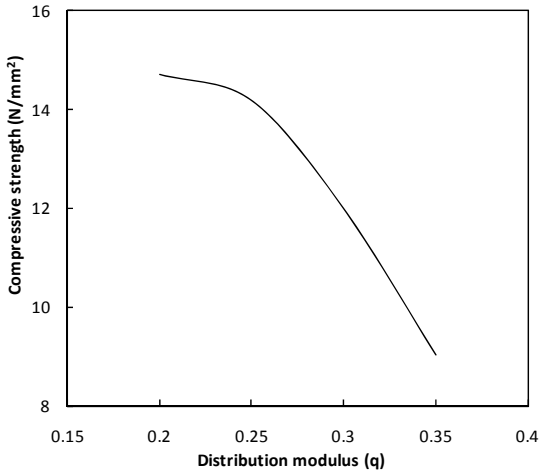


Fig. 3: The compressive strength versus the distribution modulus.

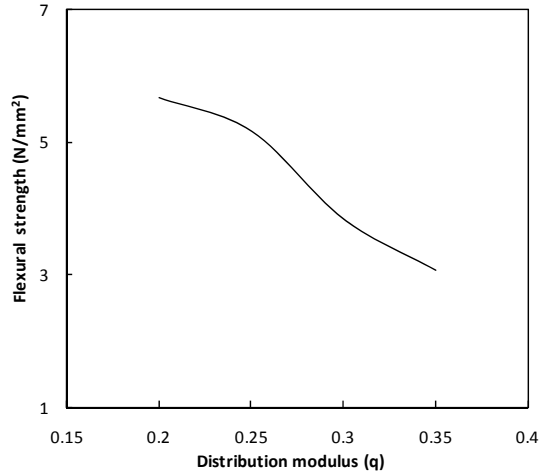


Fig. 4: The flexural strength versus the distribution modulus.

It is clearly demonstrated from Figs. 3 and 4 that the strength decreases as an increase of the distribution modulus. It shows that both the compressive and flexural strength decreases little when the distribution modulus increases from 0.20 to 0.25, however they decrease dramatically when the distribution modulus increased from 0.25 to 0.35. It is indicated that the strength is affected more at a relatively larger distribution modulus.
Here at a distribution modulus of 0.25, the flexural strength of the new composite is 5.2 N/mm^2 with a density of 0.93 g/cm^3. At this density the flexural strength of pure gypsum plasterboard is 3.1 N/mm^2 /1/, which means a 73.3% improvement of the strength was achieved by the developed composite.
This new composite is assumed to be used potentially as indoor wall board with a good thermal comfort. Hence the thermal conductivity was also addressed in this research. To achieve a good fire resistance of the new gypsum based wall board, it is important to obtain a low thermal conductivity as well. Therefore, as a very important thermal

property of a material that indicates its ability to conduct heat, thermal conductivity was investigated in detail here.
In the present study, the new developed composite was tested applying an ISOMET Model 2104 /18/. It applies a dynamic measurement method to measure the thermal conductivity. The measurement time is about 8-16 minutes /18/. For the thermal conductivity measurement, the sample was produced with a unified size of 200 × 150 × 20 mm^3. First again the effect of the distribution modulus on the thermal conductivity was studied. Fig. 5 shows the measured thermal conductivity versus the distribution modulus.

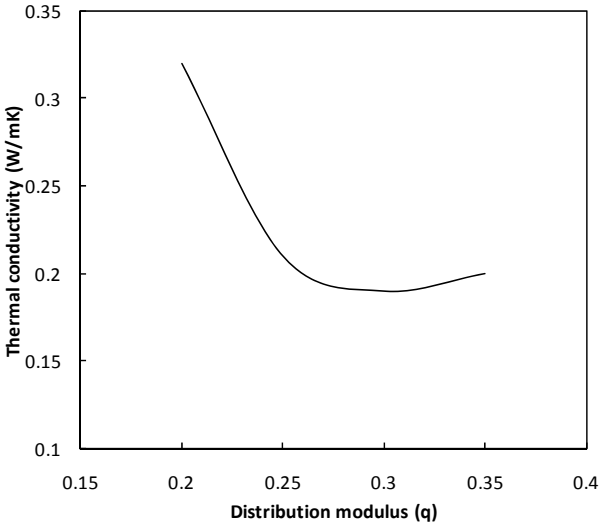


Fig. 5: The thermal conductivity versus the distribution modulus.

The thermal conductivity decreased as an increase of the distribution modulus from 0.20 to 0.25. Also it can be seen that the thermal conductivity remains quite stable when the distribution modulus varied from 0.25 to 0.35. At a distribution modulus of 0.25, the thermal conductivity is 0.20 W/(m·K). With a same density (i.e. 0.93 g/cm^3), the thermal conductivity of pure gypsum board is 0.28 W/(m·K), which indicates that an improvement of 28.6% is obtained with the new developed composite.

Conclusions

This study aims at the development of a novel self-compacting gypsum based light-weight composite that can be used as indoor wall board. A mix design tool developed for concrete was applied for the design of the new composite. And one type of light-weight aggregate was used in this composite. The following conclusions can be drawn:

1. The mix design concept is suitable for the design of the gypsum based composite;
2. The effect of the distribution modulus in this mix design equation was investigated and an optimal value of 0.25 was found;
3. A new type of superplasticizer was used for this new composite production and it showed a very good performance;
4. The hardened property (both the mechanical and thermal properties) of the new composite shows a significant improvement compared to traditional gypsum board.

Acknowledgements

The authors wish to express their appreciations to Prof. Dr. H. U. Hummel and Mrs. K. Engelhardt from Knauf Gips KG (Germany) for the material supply. They furthermore express their gratitude to the European Commission (I-SSB Project, Proposal No.026661-2) for funding this research, as well as to the following sponsors: Bouwdienst Rijkswaterstaat, Graniet-Import Benelux, Kijlstra Betonmortel, Struyk Verwo, Insulinde, Enci, Provincie Overijssel, Rijkswaterstaat Directie Zeeland, A&G maasvlakte, BTE, Alvon Bouwsystemen, V.d. Bosch Beton, Selor, Twee "R" Recycling, GMB, Schenk Concrete Consultancy, De Mobiele Fabriek, Creative Match, Intron, Geochem Research, Icopal, BN International, and APP All Remove (chronological order of joining).

References:

/1/ Yu, Q.L.; Brouwers, H.J.H.: Microstructure and mechanical properties of β-hemihydrate produced gypsum: an insight from its hydration process. Construction and Building Materials (in press). DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.12.005.

/2/ Singh, M.; Garg, M.: Glass fiber reinforced water-resistant gypsum-based composites. Cement & Concrete Composites (1992) 12 (1): 23-32.

/3/ Eve, S.; Gomina, M.; Gmouh, A.; Samdi, A.; Moussa, R.; Orange, G.: Microstructural and mechanical behavior of polyamide fibre-reinforced plaster composites. Journal of the European Ceramic Society (2002) 22: 2269-2275.

/4/ Eve, S.; Gomina, M.; Orange, G.: Effects of Polyamide and Polypropylene Fibres on the Setting and the Mechanical Properties of Plaster. Key Engineering Materials (2004) 264-268:2531-2536.

/5/ Colak, A.: Physical and mechanical properties of polymer-plaster composites. Materials Letters (2006) 60: 1977-1982.

/6/ Deng, Y.H.; Furuno, T.: Properties of gypsum particleboard reinforced with polypropylene fibres. The Japan Wood Research Society (2001) 47: 445-450.

/7/ Hernandez-Olivares, F.; Oteiza, I.; de Villanueva, L.: Fire behavior of sisal short fibers reinforced gypsum. Fire and Materials (1994) 18: 77-80.

/8/ Okamura, H.; Ouchi, M.: Self-compacting high performance concrete, Progress in Structural Engineering and Materials (1998) 1(4): 378-383.

/9/ Brouwers, H.J.H.; Radix, H.J.: Self-compacting concrete: theoretical and experimental study. Cement and Concrete Research. (2005) 35: 2116-2136.

/10/ Hunger, M.; and Brouwers, H.J.H.: Natural Stone and waste powders applied to SCC mix design. Restoration of Buildings and Monuments (2008) 14 (2), 131-140.

/11/ Andreasen, A.H.M.; Andersen, J.: Ueber die beziehung zwischen kornabstugung und zwischenruam in produkten aus losen kornern (mit einigen experimenten). Kolloid-Zeitschrift (1930) 50: 217-228 (in German).

/12/ Hüsken, G.; Brouwers, H.J.H.: A new mix design concept for earth-moist concrete: a theoretical and experimental study. Cement and Concrete Research, (2008) 38 (10), 1246-1259.

/13/ Yu, Q.L.; Brouwers, H.J.H.: Thermal properteis and microstructure of gypsum board and its dehydration products: a theoretical and experimental invesitation. Under reivew (2011).

/14/ Yu, Q.L.; Brouwers, H.J.H.; Korte A.C.J. de: Gypsum hydration: a theoretical and experimental study. In: Fischer HB, editor. Proceedings of 17th International conference in building materials (Internationale Baustofftagung). Germany: Weimar, 2009. p. 1-0783-1-0788.
/15/ Yu, Q.L.; Brouwers, H.J.H.: A new indoor built concept: gypsum based self-compacting light weight composite towards an improved thermal comfort. In Preparation.
/16/ Sika. URL: http://www.sika.com/ (2010).
/17/ EN 13279-2, European Standard. Gypsum binders and gypsum plasters. 2004. CEN.
/18/ User's guide. ISOMET model 2104 heat transfer analyzer, Applied Precision.

Authors:

M.Sc. Q.L. Yu
Department of Architecture, Building and Planning
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

Prof. Dr.Ir. H.J.H. Brouwers
Department of Architecture, Building and Planning
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

M. Hartmann, H.-B. Fischer, Aschern, W.

Alphahalbhydrat aus Gipsfaserplattenreststoffen

Einleitung

Gipsfaserplatten bieten die Möglichkeit zur flexiblen Raumgestaltung und zeichnen sich durch zahlreiche positive Eigenschaften aus, wie z.B. gute Festigkeitskennwerte, einfache und schnelle Montage und hoher Feuerwiderstand. Zur Herstellung der Gipsfaserplatten wird zunächst ein Gemisch aus Calciumsulfatbindemittel, Wasser, Zellulosefasern und Additiven erzeugt. Im Anschluss erfolgt die Formgebung und Entwässerung dieses homogenen Breies mittels Pressen und Filter. Nachdem die Platte eine ausreichende Festigkeit erreicht hat, kann diese getrocknet, auf die benötigten Formate zugeschnitten und weiter verarbeitet werden. Um die Gipsfaserplatte entsprechend ihren Anforderungen an Masshaltigkeit, Oberflächenqualität und Profilgebung zu fertigen, sind verschiedene Arbeitsschritte wie Sägen, Fräsen und Schleifen erforderlich. Dabei entstehen Gipsfaserabfälle die ca. 5-30 % des Produktionsumfanges ausmachen, je nach Platte, Dicke und Fertigungstiefe.

Die mechanische Bearbeitung, die differenzierte Temperaturbeanspruchung im Trockner und geringe Mengen nicht umgesetzter Bindemittelanteile verursachen unterschiedliche Phasenzusammensetzung des Calciumsulfates in den anfallenden Säge-, Fräs- und Schleifstäuben. Weiterhin entstehen im Produktionsprozess Nassabfälle, welche sich in Bezug auf Kornzusammensetzung und Phasenbestand signifikant von den Stäuben unterscheiden.

Diese Abfälle müssen bisher außerhalb der Produktionsstätte kostenpflichtig entsorgt werden und scheiden somit aus dem Rohstoffkreislauf aus. Der Einsatz hochwertiger Recyclingmaterialien aus prozesseigenen Abfällen ist für die Gipskartonplatten- und Gipsfaserplattenindustrie folglich von ökologischem und ökonomischem Interesse [MEIER (2007)]. Daraus leiten sich für die Lindner GFT GmbH Überlegungen zur Reststoffverwertung innerhalb der vorhandenen Technologie ab.

Abbildung 1 Bodensystem auf Basis von Gipsfaserplatten

1 Stand der Forschung

Wesentliche Anwendungskriterien für die Gipsfaserplatten sind die Festigkeit, die Dichte der Platten sowie die Entwässerbarkeit während der Formgebung und der Trocknung. Daraus resultiert die Forderung den anfallenden Staub in ein abbindefähiges und qualitativ hochwertiges Bindemittel umzuwandeln, welches einen niedrigen Wasseranspruch und eine optimale Kornform aufweist, um beim Pressen der Platte möglichst schnell eine große Menge des überschüssigen Wassers abzugeben.

Die Umwandlung von Calciumsulfatdihydrat in Calciumsulfathalbhydrat kann auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden. Während β-Halbhydrat unter trockenen Bedingungen entsteht, z.B. im Kocher, bildet sich α-Halbhydrat in feuchter Atmosphäre, z.B. im Autoklaven [SPÄT (1951)]. Bis heute herrscht Uneinigkeit bezüglich der strukturellen Unterschiede der beiden Halbhydrate. Gemäß den Autoren ŠATAVA (1970), KUZEL, HAUNER (1987), SPÄT (1951) und HUMMEL ET AL. (2003) bestehen keine kristallographischen Unterschiede, die α- und β-Form grenzen sich lediglich durch die Größe und Anordnung ihrer Kristalle von einander ab. Im Gegensatz dazu verweisen FOLLNER ET AL. (2002) und SINGH, MIDDENDORF (2007) auf Ergebnisse aus Röntgendiffraktomertie, NMR Spektroskopie und Raman Spektroskopie welche strukturelle Unterschiede vermuten lassen. Dessen ungeachtet besteht nach dem aktuellen Stand der Wissenschaft Einigkeit darüber, dass sich die beiden Halbhydrate hinsichtlich Wasseranspruch, Reaktivität und Festigkeit des Erhärtungsproduktes unterscheiden. Zahlreiche Elektronenmikroskopaufnahmen verifizieren, dass α-Halbhydrat aus gut ausgebildeten, idiomorphen Kristallen besteht, während β-Halbhydrat aus einem Konglomerat von kleinen zerklüfteten Partikeln zusammengesetzt ist [KNAUF ET AL. (1972), KUZEL, HAUNER (1987), MÜLLER (1992), SINGH, MIDDENDORF (2007)]. Für die Zielsetzung, Abfallgips in ein qualitativ hochwertiges Bindemittel umzuwandeln, besitzt α-Halbhydrat folglich spezifische Vorteile, gegenüber β-Halbhydrat. Das ideal kristallisierte Halbhydrat benötigt deutlich weniger Wasser um eine vergleichbare Konsistenz zu erreichen. Im Fall des β-Halbhydrates wird ein beachtlicher Teil des zugegebenen Wassers verbraucht, um die zahlreichen Poren auf der zerklüfteten Oberfläche zu füllen. Es wird zudem deutlich weniger Wasser benötigt, um auf den α-Halbhydratkristallen, mit ihrer geringeren Oberfläche, einen Wasserfilm zu bilden [ŠATAVA (1970)]. Der verminderte Wasseranspruch von α-Halbhydrat führt dementsprechend zu einer hohen Festigkeit des Erhärtungsproduktes und spart Trocknungsenergie.

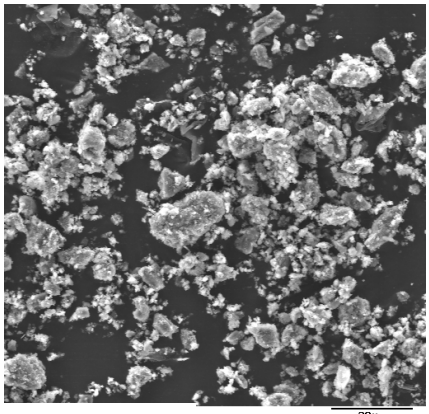
Neben den Literaturquellen über die Bestrebungen Gipsabfälle möglichst sauber zu trennen und zu deponieren, finden sich vereinzelt Publikationen zum Thema Recycling von Gipskartonplattenabfällen [HAMM ET AL. (2007), KOJIMA, YASUE (2006)]. KOJIMA, YASUE (2006) dehydratisieren Gipsabfälle zu α-Halbhydrat und rehydratisierten dieses sofort zu Dihydrat. Ihre Untersuchungen zeigten eine Vergröberung dieses Dihydrates, wenn der Gipskartonplattenabfall vom Karton getrennt wurde und in feuchter Atmosphäre unter Verwendung verschiedener Nitrate, Chloride und Sulfate umgesetzt wurde.

2 Experimentelles

Der bei der Gipsfaserplattenherstellung anfallende Gipsstaub besteht aus sehr feinen Partikeln mit einer BET-Oberfläche von etwa 8 m²/g und einer BLAINE-Oberfläche von rund 10600 cm²/g, vgl. Abbildung 2. Aus bereits benannten Gründen ist es daher sinnvoll den Staub im Autoklaven umzuwandeln, um ausreichend große Halbhydratkristalle zu erhalten. Temperatur und Haltezeit während des Umwandlungsprozesses haben einen beträchtlichen Einfluss auf die Größe der Halbhydratkristalle und somit auch auf das Erhärtungsprodukt. Mit sinkender Temperatur und zunehmender Dehydratationszeit bei der Halbhydratherstellung, kristallisiert das daraus hydratisierte Verfestigungsprodukt Dihydrat gröber aus [ŠATAVA, ZUBUZEK (1973)]. Weiterhin bestimmt die Rohstoffquelle ob das α-Halbhydrat in großen, gut ausgebildeten hexagonalen Prismen mit geringem Längen/Dickenverhältnis ausfällt oder ob große nadelförmige Kristalle mit vergrößertem Längen/Dickenverhältnis gebildet werden [MÜLLER (1992)]. Durch die Zugabe von beispielsweise Bernsteinsäure kann die Bildung von nadelförmigen Kristallen unterbunden werden, zu Gunsten gedrungener Kristalle, ähnlich denen in kommerziellen Alphahalbhydratbindern. Zur gezielten Beeinflussung von Form und Größe der Halbhydratkristalle kommen im Gesamtumfang der Untersuchungen Eisensulfat (Fe (II)), Aluminiumsulfat (AS), Oxalsäure (OS), und Bernsteinsäure (BS) zur Anwendung. Die Konzentration der Additive entspricht jeweils 0,1 %, 0,3 % und 1,0 % bezogen auf den Bindemittelanteil. Die Regelung der Phasenzusammensetzung unterliegt der jeweils verwendeten Temperatur und Haltezeit. Dabei ist es das Ziel den maximal möglichen Anteil an α-Halbhydrat mit minimalem Energieeinsatz herzustellen.

Den Untersuchungen liegen α-Halbhydratbindemittel aus zwei verschiedenen Verfahrenstechniken zu Grunde, dem Suspensionsverfahren und dem Sattdampfverfahren.

Zur Umwandlung des Staubes im Suspensionsverfahren dient ein diskontinuierlich betriebener Rührautoklav mit Ankerrührwerk im Technikumsmaßstab. Der mantelbeheizte Autoklav hat ein Füllvolumen von 160 Litern und heizt in etwa 15 Minuten von 20 °C auf 115 °C auf. Die Testserie besteht aus vier Temperaturen (105°C, 115°C, 120°C 130°C) und sechs Haltezeiten, berechnet ab dem Zeitpunkt des Erreichens der Zieltemperatur (Nullzeitpunkt, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 5 h). Nach Ablauf der jeweiligen Haltezeit wird das Material abgelassen, sofort filtriert, mehrfach mit Spiritus und Aceton gespült und bei 40 °C getrocknet.



SST

Abbildung 2 REM-Aufnahme Schleifstaub unbehandelt

Ergänzende Aussagen liefern die im Sattdampfverfahren erzeugten Proben, hergestellt unter Verwendung eines mantelbeheizten Laboratoriums-Hochdruck-Autoklav mit 8 Liter Füllvolumen.

Hierfür müssen zunächst in Anlehnung an das Sicowa-ProMineralverfahren PATENT (1988) Presslinge aus Schleifstaub hergestellt werden, die anschließend im Autoklaven dehydratisiert werden. Nach Ablauf der Haltezeit erfolgen die Entnahme des Materials, die Trocknung nach einem bestimmten Trocknungsregime und die Zerkleinerung der Presslinge.

Aus der Vielzahl an Proben sollen die wichtigsten Ergebnisse aus Differentialkalorimetrie (DCA), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie der Bestimmung von Korngrößenanalyse und spezifischer Oberfläche vorgestellt werden.

Untersuchungen zur Separierbarkeit des Faseranteils im Staub (~ 7 %) zeigen, dass eine teilweise Abreicherung des Materials an Zellulosefasern zwar möglich, die Trennwirkung jedoch begrenzt ist. Das mittels Sichter abgereicherte Bindemittel zeigt keinerlei Vorteile im Vergleich zum unbehandelten Material. Kristallgröße, Morphologie und Filtrierbarkeit des daraus hergestellten Halbhydrates bleiben nahezu unverändert. Folglich bestimmen die Feinheit und die Phasenzusammensetzung des Staubes die Eigenschaften maßgeblich, im Gegensatz zum Gehalt an Zellulosefasern. Die dargestellten Ergebnisse basieren dementsprechend auf unbehandelten Gipsstäuben.

3 Ergebnisse

3.1 Einfluss des Ausgangsmaterials auf das im Suspensionsverfahren hergestellte α-Halbhydrat

Untersuchungen zur Entwässerung des Standardschleifstaubes zeigen, dass eine Änderung der Dehydratationstemperatur zwar maßgeblich den Zeitpunkt der vollständigen Umwandlung und die Reaktivität des Halbhydrats bestimmt, Korngröße und Kornform jedoch weitestgehend unverändert bleiben. Die Verwendung von reinem Abfallgips führt zu einer spontanen Umwandlung in feinkristallines α-Halbhydrat. Die schnelle Umwandlung und die sehr kleinen Kristallabmessungen lassen auf eine hohe Keimbildungsrate und geringe Wachstumsrate schließen. Dieses Verhalten stellt sich unabhängig von der jeweiligen Haltetemperatur und –dauer ein. Ursächlich hierfür ist die extrem feine Kornzusammensetzung des Ausgangsmaterials.

Im Vorangegangenen wurde bereits erwähnt, dass die Erzeugung des Gipsfaserabfalls maßgeblichen Einfluss auf die Korngrößenverteilung und den Phasenbestand desselben haben. Zur Ermittlung des Einflusses des Ausgangsmaterials auf die damit erzeugte Halbhydratqualität werden vier verschiedene Ausgangsstoffe untersucht. Der Standardschleifstaub (SST) entsteht bei der Erzeugung der Gipsfaserplatten an den Schleifanlagen mit einer BET-Oberfläche von etwa 8 m²/g. Der kristalline Anteil des Staubes setzt sich zusammen aus etwa 75 % Dihydrat, 20 % Halbhydrat und 5 % Anhydrit. Der bei der Bearbeitung der Gipsfaserplatten anfallende Fräs- und Sägestaub (FST) weist eine BET-Oberfläche von etwa 4 m²/g auf und setzt sich im kristallinen Anteil aus etwa 90 % Dihydrat, 10 % Halbhydrat und 5 % Anhydrit zusammen.

Das Schleifen von Platten deren oberflächennaher Bereich bei der Trocknung stark ankalziniert wurde, verursacht einen Schleifstaub (GST) mit sehr hohem Halbhydratgehalt (etwa 25 % Dihydrat, 70 % Halbhydrat und 5 % Anhydrit im kristallinen Anteil) und einer BET-Oberfläche von etwa 7 m²/g. Durch die Behandlung des während der Entwässerung von Gipsfaserplatten anfallenden Filtrats entsteht zudem ein Sedimentationsschlamm (SED) mit einem Zelluloseanteil von nur etwa 1 % und 99 % Dihydrat sowie 1 % Halbhydrat im kristallinen Anteil. Zum Vergleich erfolgt die Gegenüberstellung eines Steinkohle REA-Gipses mit 98 % Halbhydratanteil und einer BET-Oberfläche von etwa 0,75 m²/g.

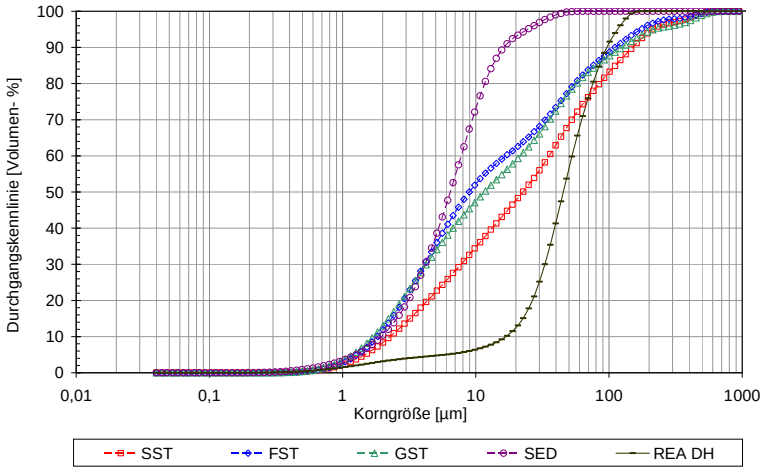


Abbildung 3 Korngrößenanalyse der verschiedenen Ausgangsstoffe (Durchgangskennlinie [Volumen-%])

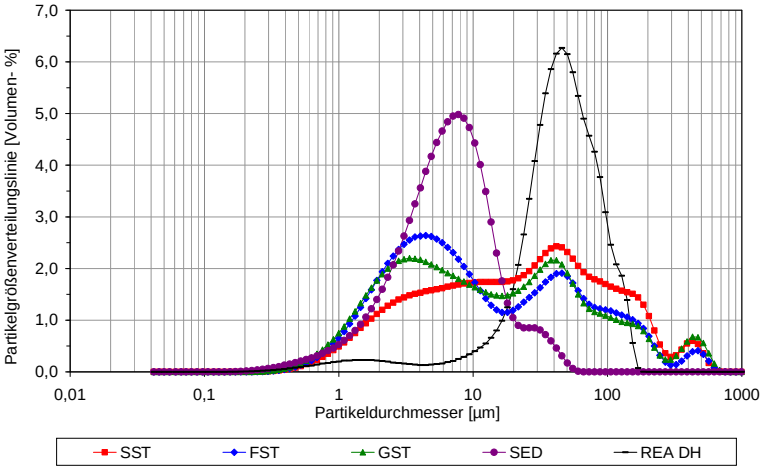


Abbildung 4 Korngrößenanalyse der verschiedenen Ausgangsstoffe (Partikelgrößenverteilung [Volumen-%])

In Abbildung 3 und 4 sind die Durchgangskennlinien und Partikelgrößenverteilung der einzelnen Ausgangsstoffe in Volumen- % dargestellt. Das zur Korngrößenanalyse verwendete Gerät „Coulter Counter“ der Firma „Coulter Electonics“ erfasst die Korngrößenverteilung in einem Bereich zwischen 0,04 und 2000 µm.

Der Vergleich der verschiedenen Gipsfaserplattenabfälle mit dem bei der Rauchgasentschwefelung entstehenden REA-Gips verdeutlicht die hohe Feinheit der Abfallstäube. Während REA-Gips und Sedimentationschlamm eine enge Korngrößenverteilung aufweisen, zeigen alle Stäube ein sehr breites Kornband.

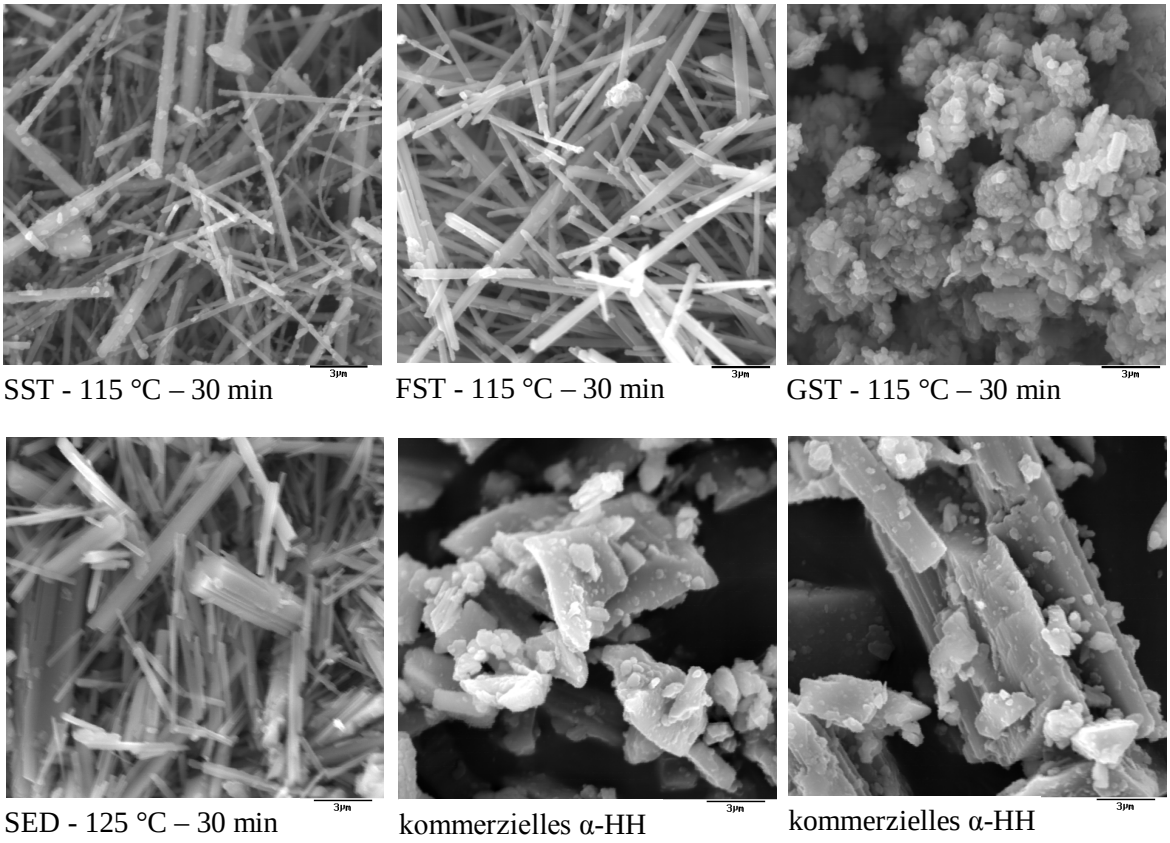


Abbildung 5 REM-Aufnahmen: Alphahalbhydrat hergestellt aus verschiedenen Ausgangstoffen im Vergleich mit kommerziellen Alpha HH

Abbildung 5 zeigt die kleinen und nadeligen α-Halbhydratkristalle des aus SST hergestellten Halbhydrates. Diese Kristalle sind deutlich kleiner als die eines handelsüblichen α-Halbhydrats und haben eine signifikant höheres Längen/Dickenverhältnis, welches im Mittel zwischen 10 und 15 liegt, [Abbildung 5, MÜLLER (1992), HARTMANN (2008), FREYER (2009)]. Die Dehydratation von Sedimentationschlamm führt zu gut ausgebildeten nadeligen α-Halbhydratkristallen mit verringertem Längen/Dickenverhältnis gegenüber dem SST. Als Ursache hierfür kommt sowohl die engere Korngrößenverteilung als auch der geringe Halbhydratgehalt des Staubes in Frage.

Unter Verwendung des Staubes mit niedrigem Halbhydratgehalt (FST) fallen im Vergleich zu SST größere α-Halbhydratkristalle mit leicht erhöhtem Längen/Dickenverhältnis aus. Wird der halbhydratreiche Staub (GST) dehydratisiert bildet sich ein feines Kristallisat aus gedrungenen α-Halbhydratkristallen. Es ist anzunehmen, dass der hohe Anteil an feinsten Halbhydratpartikeln eine Vielzahl an Keimen zur Verfügung stellt, wodurch die Keimbildung stark begünstigt wird. Unter diesen Bedingungen entstehen, in Übereinstimmung mit der Literatur, eine Vielzahl von Kristallen geringer Größe [MATZ (1969), WILKE (1988), HÜNGER, HENNING (1988)]. Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll den Einfluss der Phasenzusammensetzung des Ausgangsstaubes auf den produzierten Halbhydratbinder. Die Aufnahmen bestätigen weiterhin die geringe Korngröße der dehydratisierten Abfallgipse im Vergleich zu den Kristallen eines kommerziellen Alphahalbhydrates. Mit Ausnahme der Probe GST korrelieren die spezifischen Oberflächen der Ausgangsstoffe mit der Korngröße des daraus hergestellten Halbhydrates, was in Übereinstimmung mit Šatava, Zubuzek (1973) steht.

In Abbildung 6 ist ersichtlich, dass die Reaktivität des Bindemittels ebenfalls mit der spezifischen Oberfläche des Staubes bzw. der Korngröße des hergestellten Halbhydrates korreliert. Diese Aussage gilt nicht für den halbhydratreichen Staub GST, da dieser aufgrund seiner Feinheit schneller umgewandelt wird. Folglich liegt nach 30 Minuten ein stärker dehydratisiertes Bindemittel vor, mit signifikantem Anteil an Anhydrit II und dementsprechend verminderter Reaktivität.

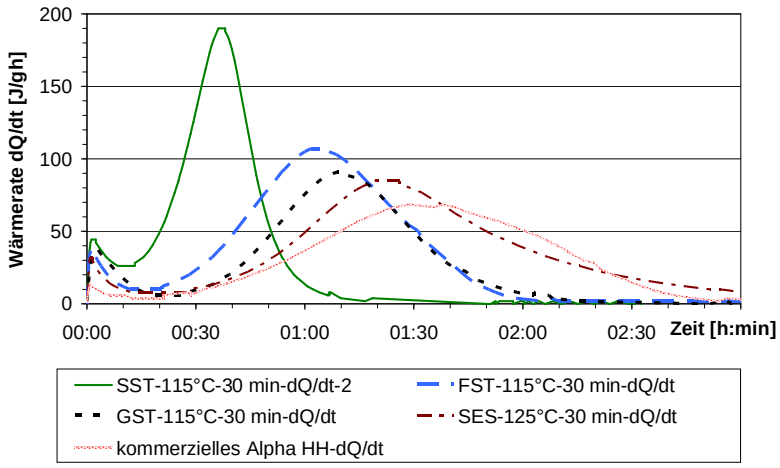


Abbildung 6 Wärmerate des autoklavierten Schleifstaubes im Vergleich mit kommerziellen Alpha HH

Zusammenfassend lässt sich feststellen, sowohl die Korngrößenanalysen als auch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen verweisen auf eine starke Keimbildung während der Umwandlung der Abfallgipse im Suspensionsverfahren. Die daraus resultierenden geringen Korngrößen, sowie die zum Teil sehr großen Längen/Dickenverhältnisse der Kristalle, wirken sich negativ auf die Entwässerbarkeit des Bindemittelbreis in der Gipsfaserplattenproduktion aus.

3.2 Vergleich Sattdampfverfahren und Suspensionsverfahren

Zunächst lässt sich feststellen, dass die Umwandlung im Sattdampfverfahren deutlich verlangsamt von statten geht. Während die Dehydratation des Schleifstaubes im Suspensionsverfahren bei 115 °C bereits mit Erreichen der Zieltemperatur nahezu abgeschlossen ist, benötigt das gepresste Material im Sattdampfverfahren bei einer Temperatur von 120 °C etwa 60 Minuten bis zur vollständigen Umwandlung. In Abbildung 7 ist diese unvollständige Phasenumwandlung beispielhaft dargestellt, an der 40 Minuten lang bei 120 °C entwässerten Probe, erkennbar an der niedrigen Gesamtwärmemenge. Die rasche Hydratation wird dem Gehalt an Restdihydrat zugeschrieben. Die Aufmahlung der dehydratisierten Presslinge aktiviert den Dihydratgehalt so stark, dass dieser im Sinne eines Beschleunigers gemäß MÜLLER (2007) wirkt.

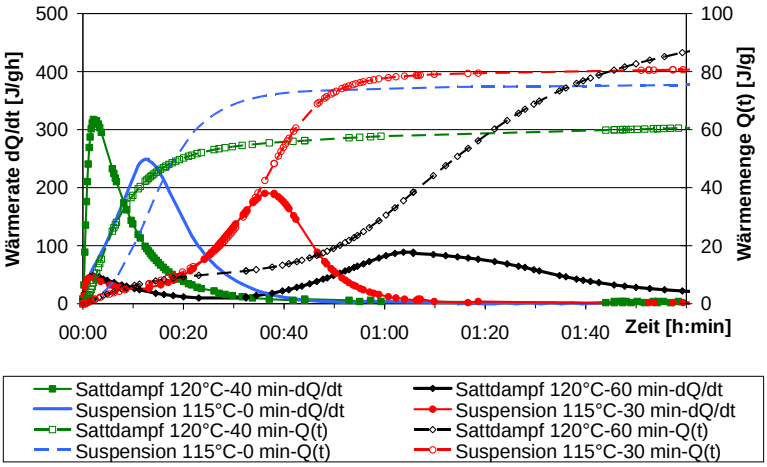


Abbildung 7 Vergleich Alphahalbhydrat hergestellt im Sattdampfverfahren bei 120 °C und Alphahalbhydrat hergestellt im Suspensionsverfahren bei 115 °C

Neben der veränderten Reaktionszeit ist festzustellen, dass beim Sattdampfverfahren, im Gegensatz zum Suspensionsverfahren, ein heterogenes Gemisch aus Kristallen mit sehr unterschiedlichen Abmessungen und L/D-Verhältnissen vorliegt, Abbildung 8. Der dehydratisierte Pressling besteht aus prismatischen Kristallen mit einer Länge von etwa 8 µm und einem mit L/D-Verhältnis von etwa 3 sowie stäbchenförmigen bis nadeligen Kristallen mit einer Länge von etwa 1,5 µm und mit einem L/D von etwa 10.

Die Zunahme der Kristallgröße und der benötigten Umwandlungsdauer im Sattdampfverfahren verweist auf eine verringerte Keimbildung sowie ein erhöhtes Kristallwachstum, infolge einer niedrigeren Übersättigung [MATZ (1969), WILKE (1988), HÜNGER, HENNING (1988)].

Der Vergleich des im Suspensionsverfahren hergestellten α-Halbhydrates (Abbildung 5) mit dem im Sattdampfverfahren hergestellten α-Halbhydrat (Abbildung 8) gibt bereits einen ersten Hinweis auf die unterschiedliche Filtrierbarkeit der beiden Materialien. In Druckfiltrationsprüfungen kann nachgewiesen werden, dass die gedrungenere Kornform des als Pressling hergestellten Halbhydrates die Filtriergeschwindigkeit signifikant erhöht.

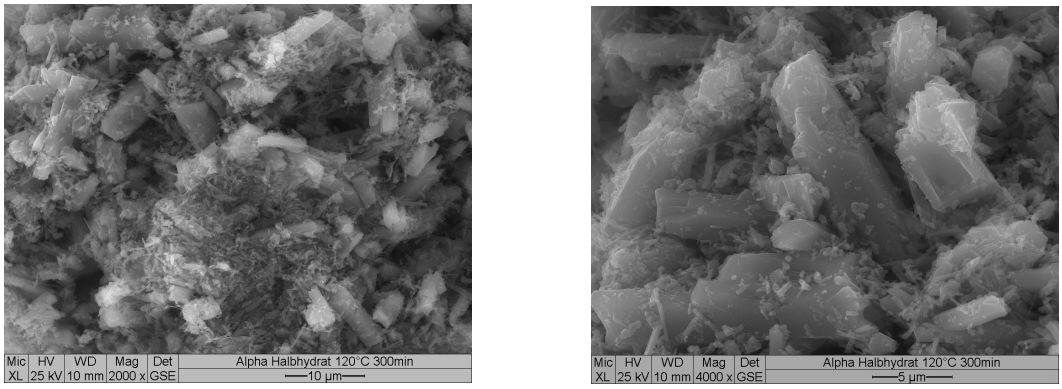


Abbildung 8 REM-Aufnahmen: Alphahalbhydrat hergestellt im Sattdampfverfahren bei 120 °C und 300 Minuten Haltedauer

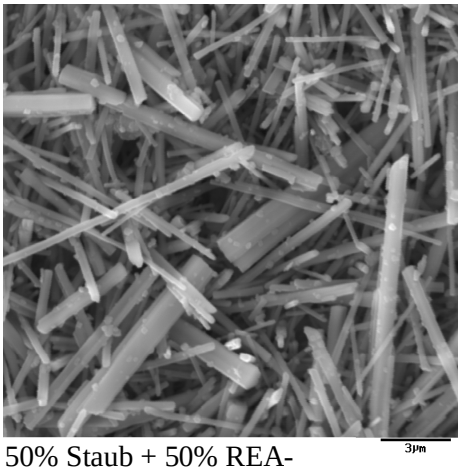
Neben der verbesserten Filtrierbarkeit stellt sich bei Verwendung des im Sattdampfverfahren hergestellten α-Halbhydrates eine verbesserte Plattenfestigkeit ein. Die höchste Biegezugfestigkeit aller Mischungen ergibt sich bei Zusatz von 50 % des zu Halbhydrat umgewandelten Schleifstaubes, obwohl die Dichte gegenüber der Vergleichsprobe mit kommerziellem Alphahalbhydrat deutlich absinkt.

3.3 Optimierung des im Suspensionsverfahren hergestellten α-Halbhydrates

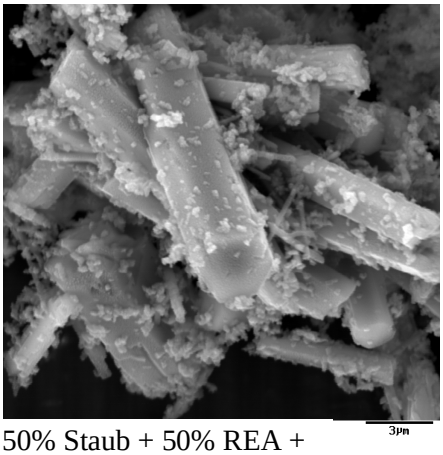
Vorangegangene Veröffentlichungen der Autoren beschäftigen sich mit der Optimierung des im Suspensionsverfahren hergestellten α-Halbhydrates [HARTMANN ET AL. (2010) a, HARTMANN ET AL. (2010) b]. Zur Vervollständigung des vorliegenden Beitrages sollen daher die wichtigsten Erkenntnisse nachfolgend zusammengefasst werden.

Zunächst einmal muss festgestellt werden, dass aus der Zugabe von Eisensulfat, Aluminiumsulfat und Oxalsäure keine signifikanten Unterschiede im Erscheinungsbild der Kristalle resultieren. Die Verwendung von Bernsteinsäure hingegen führt zu Veränderungen in der Morphologie und der Größe der Kristalle. Es entstehen kürzere und gedrungenere Halbhydratkristalle mit verringertem Längen/Dicken-Verhältnis. Das niedrige Längen/ Dicken-Verhältnis kann als positiver Effekt der Bernsteinsäure betrachtet werden, da dies die Filtrierbarkeit im Produktionsprozess der Gipsfaserplatten günstig beeinflusst. Dies wirkt sich jedoch aufgrund der geringen Kristallgröße nicht maßgebend auf die Eigenschaften aus.

Ergänzende Versuche mit reinem REA-Gips zeigen, dass die Umwandlung dieses Materials einen höheren Energiebedarf verursacht. Die Umwandlung im Autoklaven erfordert höhere Temperaturen und längere Haltezeiten, wobei sehr große α-Halbhydratkristalle mit geringer Reaktivität entstehen. Um die Vorteile beider Rohstoffe zu vereinen, werden Mischungen aus 50 % Abfallstaub und 50 % REA-Gips autoklavbehandelt. Somit können die schnelle Umwandlung des Abfallstaubes und die hohe Reaktivität des daraus erzeugten α-Halbhydrates mit der erhöhten Kristallgröße des REA-Gipses kombiniert werden.



50% Staub + 50% REA-
125 °C



50% Staub + 50% REA +
0,1% BS - 125°C

Abbildung 9 REM-Aufnahmen: im Sattdampfverfahren behandelten Mischungen aus Schleifstaub und REA-Gips

Abbildung 9 zeigt deutlich die größeren Nadeln und Prismen der Proben aus 50 % Abfallstaub und 50 % REA-Gips, im Vergleich zu Proben aus 100 % Abfallstaub in Abbildung 5. Die Zugabe von Bernsteinsäure führt zu erheblich größeren und gut ausgebildeten, hexagonalen Prismen, vergleichbar mit handelsüblichen, gemahlenen α-Halbhydratbindern. Durch gleichzeitigen Zusatz von BS und AS kann die günstige Kristallisationsform weitestgehend beibehalten und die Umwandlungsgeschwindigkeit erhöht werden.

Erste Praxistests zeigen, dass der zu gleichen Teilen aus REA-Gips und Abfallstaub hergestellte Halbhydratbinder in den Produktionsprozess zurückgeführt werden kann. Dabei ist es möglich, den Ausgangsstoff bis zu 100 % auszutauschen, d.h. das Fifty-Fifty-Recylingmaterial dient als einzige Binderkomponente.

4 Zusammenfassung

Der reine Gipsfaserplattenreststoff ist sehr fein (Abbildung 2) und führt im Suspensionsverfahren zu einer außerordentlich schnellen Keimbildung im Autoklaven. Die resultierenden α-Halbhydratkristalle sind zu klein, um in der Gipsfaserplattenproduktion große Mengen des Ausgangsstoffes ersetzen zu können. Bei der Dehydratation von Mischungen aus Abfallstaub und REA-Gips werden nachweislich die Vorteile beider Rohstoffe vereint. Dabei erweist es sich als günstig, 50 % REA-Gips und 50 % Abfallstaub abzumischen und unter Verwendung von Bernsteinsäure im Autoklavprozess umzuwandeln. Der so hergestellte Binder weist gut ausgebildete, hexagonale Prismen und einen Halbhydratgehalt von mehr als 92 % auf. Praxistests zeigen, dass der zu gleichen Teilen aus REA-Gips und Abfallstaub hergestellte Halbhydratbinder in den Produktionsprozess zurückgeführt werden kann. Dabei ist es möglich, den Ausgangsstoff bis zu 100 % auszutauschen, d.h. das Fifty-Fifty-Recylingmaterial dient als einzige Binderkomponente.

Das Ausgangsmaterial hat im Suspensionsverfahren maßgeblichen Einfluss auf das hergestellte α-Halbhydrat. Hierbei wirken sich insbesondere die spezifische Oberfläche und der Phasenbestand des Gipsfaserplattenreststoffes auf die Umwandlungsgeschwindigkeit und die Korngrößenverteilung des abbindefähigen Recyclingmaterials aus.

Die Umwandlung des Schleifstaubes verläuft im Sattdampfverfahren deutlich langsamer als im Suspensionsverfahren. Durch die verringerte Keimbildung entstehen größere Kristalle, was sich positiv auf die Filtrierbarkeit des Materials auswirkt und somit den Produktionsprozess der Gipsfaserplatte beschleunigt. Unter Verwendung des im Sattdampfverfahren hergestellten Recyclingmaterials stellt sich zudem eine verbesserte Plattenfestigkeit bei verringerter Dichte ein. Die höchste Biegezugfestigkeit aller Mischungen ergibt sich bei Zusatz von 50 % des Recyclingmaterials.

Verfasser:

M. Hartmann, H.-B. Fischer
Bauhaus-Universität Weimar, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar

W. Aschern
Lindner GFT GmbH, Dettelbach

5 Literatur

FOLLNER ET AL. (2002)
Follner, S., Wolter, A., Preusser, A., Indiris, S., Silber, C., Follner, H.: The Setting Behavoir of α- and β-CaSO4*0,5 H2O as a Function of Crystal Structure and Morphology, Crystal Research and Technology, No. 10, 2002, 1075-1087

FREYER (2009)
Freyer, D.: Can mixtures of α- and β-hemihydrate be quantified by means of thermoanalysis?, Zement Kalk Gips, 2009, No. 3, 47-53

HAMM ET AL. (2007)
Hamm, H., Hüller, R., Demmich, J.: Recycling von Gipsplatten, Zement Kalk Gips, 2007, No. 5, 68-74

HARTMANN (2008)
Hartmann, M. : Spezielle Gipsbindemittel – Charakterisierung und Beeinflussung der Hydratation, Diplomarbeit, Bauhaus-Universität Weimar. 2008

HARTMANN ET AL. (2010) a
Hartmann, M., Fischer, H.-B., Aschern, W.: Recycling von Gipsabfällen aus der Gipsfaserplattenproduktion, GDCh Bauchemietagung 2010, Poster, Nr. 59

HARTMANN ET AL. (2010) b
Hartmann, M., Fischer, H.-B., Aschern, W.: Recycling of gypsum-fibre-board waste by autoclaving, Узбекистонда курилиш технологиялари ва уларни ташкил этишни ривожлантириш масалалари. – Тошкент, 2010. – S. 75 - 80

HUMMEL ET AL. (2003)
Hummel, H.-U., Freyer, D. Schneider, J, Voigt, W.: Die Wirkung von Additiven auf den Kristallhabitus von Alpha-Calciumsulfat-Hemihydrat- Experimentelle Befunde und molekulare Simulation, 15. Ibausil, 2003, Band 1, 0175- 0188

HÜNGER, HENNING (1988)
Hünger, K.J., Henning, O.: Zur Bildung von Gipsfaserkristallen aus wässrigen Lösungen, Silikattechnik 39, 1988, 21-24

KOJIMA, YASUE (2006)
Kojima, Y., Yasue, T.: Synthesis of large plate-like gypsum dihydrate from waste gypsum board, Journal of European Ceramic Society 26, 2006, 777-783

KNAUF ET AL. (1972)
Knauf, A.N., Krönert, W., Haubert, P.: Rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen bei der Hydratation von α- und β- Calciumsulfat-Halbhydrat, Zement Kalk Gips, 1972, No.11, 546-552

KUZEL, HAUNER (1987)
Kunzel, H.-J., Hauner, M.: Chemische und kristallographische Eigenschaften von Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit III, Zement Kalk Gips, 1987, No. 12, 628-632

MATZ (1969)
Matz, G.: Kristallisation- Grundlagen und Technik. Zweite Auflage 1969, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg

MEIER (2007)
Meier, R. H.: Gips-Recycling senkt Abfallkosten, Applica, 2007,14-16
Keramik, Glas, Email ,1970, 792-798

MÜLLER (1992)
Müller, M.: Vergleich der Bildung von α-Halbhydrat aus REA- und Naturgipsen in einem Autoklavenprozess. Diss., Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1992

MÜLLER (2007)
Müller, M.: Die Abbindebeschleunigung von Stuckgips durch Calciumsulfatdihydrat, Diss., F. A.-Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2007

PATENT (1988)
Patent DE 3844938 vom 14.5.1988: Verfahren zur Erzeugung von Calciumsulfat-Alpha Halbhydrat aus feinteiligem Sulfat und dessen Verwendung

ŠATAVA (1970)
Šatava, V., Ist α- oder β-Gips besser?, Sprechsaal Keramik, Glas, Email ,1970, 792-798

ŠATAVA, ZUBUZEK (1973)
Šatava, V., Zubuzek, B.: Gipsschlammaufbereitung durch Rekristallisation zu sphärolithischen Körnern, Zement Kalk Gips, 1973, No. 11, 518-522

SINGH, MIDDENDORF (2007)
Singh, N. B., Middendorf, B.: Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2007, 57-77

SPÄT, H. (1951)
Spät, H.: Die neuesten Erkenntnisse der Gipsforschung, Zement Kalk Gips, 1951, No. 4, 246 – 248

WILKE (1988)
Wilke, K.-Th.: Kristallzüchtung, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1988

Gips als Formenmaterial für Metallguss

Koautoren: Axel Jabs, Bernhard Renner, Mario Timm, Elmar Zimmer

Eine eher ungewöhnliche Anwendung für Gips ist die Verwendung als Formenmaterial bei Temperaturen deutlich oberhalb der Kalzinierungstemperatur von Dihydrat. Bei näherer Betrachtung werden aber auch im Anwendungsbereich Metallguss die bekannten Stärken von Gips genutzt:

- Durch die leichte Bearbeitung der Gipsform sind dem Design des Metallrohlings kaum Grenzen gesetzt.
- Der Gips ermöglicht eine fehlerfreie und detailgenaue Oberfläche der Gußform.
- Durch isotrope Eigenschaften der Gipsform ist eine gute Maßhaltigkeit gewährleistet.
- Die Volumenstabilität des Gipses ermöglicht Formkörper von einigen Gramm bis zu 100 kg.

Darüber hinaus bietet Gips hier Eigenschaften, die bei Baustoffanwendungen keine weitere Bedeutung haben:

- Der Gips liegt hier bei der Nutzungsphase nicht als Dihydrat, sondern in seiner kalzinierten Form vor.
- Ein breites Temperaturfenster der Dehydratation ermöglicht hohe Temperatugradienten beim Ausheizen und Konditionieren der Gipsform.
- Keine schädlichen Reaktionen im Kontakt mit metallischen Schmelzen, es sind über 120 unterschiedliche Legierungen verwendbar.
- Auch nach dem Kalzinieren der Gipsform behält diese eine ausreichende Festigkeit, um dem hydrostatischen Druck der Metallschmelzen zu widerstehen.
- Nach dem Erkalten der Schmelze kann die Gipsform mit geringem mechanischem Aufwand vom Formling getrennt werden.

Die Prozeßschritte im Metallguss

Der erste Schritt zum angestrebten Metallteil ist das Erstellen eines Modells. Für Einzellteile wird hier häufig Wachs verwendet, wie z. B. beim Juwelier. Mehrere Kleinteile können über einen Gießbaum zusammengarniert werden und dann in einem Arbeitsschritt die Gipsgussform hergestellt werden. Bei der Herstellung von vielen gleichartigen Teilen kommen auch Gummi- oder Silikonformen zum Einsatz, diese ermöglichen das mehrmalige Abformen mit Metallgussgips.

Nach dem Erhärten der Gipsform erfolgen die Trocknung und das Ausheizen, dabei wird das überschüssige Anmachwasser verdampft und der Gips zu Anhydrit kalziniert. Dem Temperaturverlauf kommt hier eine wichtige Rolle zu, damit es bei der Entwässerung des Gipses nur zu einer möglichst geringen Schwächung des Gefüges kommt. Das Temperaturprofil sollte also bei 150 °C und 350 °C ein Plateau oder zumindest einen deutlich geringeren Temperaturanstieg enthalten. Bei der Temperaturführung muss auch immer die Abmessung und die Geometrie der Form

berücksichtig werden, je größer die Form und je unterschiedlicher die Wandstärken, desto langsamer muss das Ausheizen erfolgen.

Die gut ausgeheizte Gipsform wird dann zum Metallguss gegeben. Die Temperatur der Schmelze muss dem Formling angepasst werden, damit auch alle Formteile erreicht werden und sich durch vorzeitiges Erstarren keine Pfropfen in den Gießkanälen bilden. Die Permeabilität des Gipses sorgt für eine gute Ableitung der verdrängten und durch die Temperatur sich ausdehnenden Luft. Nach dem Erstarren des Grußteils und dem Herunterkühlen erfolgt das Heraushauen, der Gips wird mechanisch oder mit Wasserdruck entfernt.

Anrühren + Gießen der Gipsform	Aushärten + Entformen	Trocknen + Ausheizen	Metallguss + Erstarren/ Abkühlen	Aushauen des Gussteils
10 min	2 Stunde	20 Stunden	1 Stunde	15 min

Tabelle 1: Zeitbedarf der Produktionsschritte

Besonderen Eigenschaften von Metallgussgips

Worauf ist nun bei der Auswahl des richtigen Metallgussgipses zu achten? Dazu ein Beispiel für die Anwendung mit Aluminium, wie es bei der Herstellung von Autoreifen, Schuhsohlen oder im Werkzeugbau verwendet wird:

Aluminium hat einen Schmelzpunkt von 660 °C, die thermischen Eigenschaften des Gipses sollten also auf diese Anwendungstemperatur abgestimmt sein. Beim Ausheizen der Gipsform wird das beim Abbinden gebildete Dihydrat stufenweise zu Anhydrit kalziniert, dabei erfolgt nicht nur ein Massenverlust, sondern die Dichte erhöht sich, was mit einer Längenänderung einhergeht. Durch die Auswahl von geeigneten mineralischen Füllstoffen, mit teilweise entgegengesetzten Eigenschaften kann die resultierende Längenänderung minimiert werden.

Als Leichtmetall hat die Aluminiumschmelze nur eine geringe Dichte und übt damit nur geringe Kräfte auf die Gipsform aus. Unter Verwendung von weiteren inerten Mineralien kann der Bindemittelgehalt im Metallgussgips nochmals abgemagert werden. Ein effektiver Materialeinsatz wird dann durch einen hohen Luftporengehalt in der Gipsmaische erzielt. Unter Verwendung von entsprechenden Additiven, einer angepassten Gieß- und Abbindezeit, sowie der richtigen Aufbereitungstechnik sind Aufschäumgrade von über 75 % möglich. Bei der Auswahl der Additive und Füllstoffe ist auf eine gute Verträglichkeit mit der Aluminiumschmelze zu achten, das gute Benetzungsverhalten des Gipses soll nicht beeinträchtigt werden. Bei organischen Additiven ist zusätzlich noch auf ein schadstofffreies Ausbrennen der Stoffe zu achten.

Zusammenfassung

Gips ist ein hervorragendes Bindemittel zum Herstellen von Formen für den Metallguss. Durch die Verwendung von mineralischen Zuschlägen kann die thermische Ausdehnung an die geforderte Temperatur der Metallschmelze angepasst werden. Die mechanische Festigkeit kann durch Abmagern mit inerten

Zuschlägen und ein gezieltes Schäumen auf das beim Vergießen der Schmelze notwendige Niveau gesenkt werden. Damit wird gleichzeitig der Aufwand zum Aushauen der Gussteile verringert und der Materialeinsatz für große Formen optimiert. Weitere Eigenschaften, wie Permeabilität und Benetzungswinkel zur Metallschmelze unterstützen ein gutes Gussergebnis.

Verfasser:

Axel Jabs
Bernhard Renner
Mario Timm
Elmar Zimmer
Saint-Gobain Formula GmbH
Kutzhütte
37445 Walkenried

V.A.Dolgorew

Methods to compare the effectiveness of polycarboxylate plasticizers used in gypsum systems

Plasticizers based on polycarboxylates occupy more space of building market in Russia and CIS countries, owing to high-thinning properties. The research of molecular structure polycarboxylates opens wide possibilities for designing new additives of this type, allows you to design the construction of plasticizer molecules, to predict and control the properties of the resulting concrete on the basis of gypsum binders /1/.

Key to success in this problem depends on the proper selection and optimal dosage of polycarboxylate and its good work with other additives /2/.

Building materials, products and dry mixes market is «full-pack» for polycarboxylate various manufacturers, mostly by firms such as «BASF», «SIKA», «LG Chem», and others. Builders have a question: "What kind of additive to choose - more expensive or cheaper to obtain material with the desired properties.

One of the important conditions for the selection of plasticizer is the economic side of things, on the suggestion of Nesvetaev G.V. it can be estimated according to the terms and conditions /3/:

$$Д \le \kappa C_ц Ц / C_n , \qquad \text{where} \tag{1}$$

$Д$- content of plasticizer in 1m^3 of concrete mixtures,
$C_ц$- cost of binder,
C_n- cost of plasticizer,
κ- share of the cost of the concrete mixture of the cost of the binder.

However, the technical side of polycarboxylate selection becomes very important, especially with close comparable prices of polycarboxylates. Nesvetaev G.V. and Nalimov A.V. /4/ proposed to take into account the degree of hydration and strength, using indicators Z, K, and C:

$$Z = \left(\frac{(В/Ц)_м}{(В/Ц)_0} \right)^{-1,38} ; \quad K = \frac{\sigma_м}{\sigma_0} ; \; C = ZK , \tag{2}$$

which characterize the increase in mobility of slurry to the addition of a plasticizer, and Z-possible increases in the compressive strength of concrete by reducing water-binder ratio; K-ratio limits the binder strength with plasticizer and without one, where the C-increases the compressive strength of concrete obtained on equal- mobility mixtures with a plasticizer.

Bleschik N.P. and Kalinovskaya N.N. /5/ created a model based on a selection of plasticizing basis used by the coefficient of normal densifying cement slurry is used to calculate the coefficient of plasticization, which characterizes the relative decrease in water content of cement paste through the application of plasticizer:

$$K_{пл} = 1 - \frac{K_{нгм}}{K_{нг}}, \text{ where} \qquad (3)$$

$K_{нгм}, K_{нг}$ - coefficients of the normal densifying without additives and the modified cement paste by one.

However, these coefficients do not provide sufficient information when choosing a plasticizer, and their modified products, and compatibility with your binder.

We propose a model describing the function of the quality of the composite material at different concentrations of polycarboxylate. It takes into account such practically important parameters as the water requirement for mixing binders, strength, water absorption, time setting.

To compare the efficiency of polycarboxylates, their comparatives and calculation of coefficients of their quality, we researched the properties of gypsum products using: well-known in the Russian market products: powdered Melflux 5581 and 30% solutions Glenium ACE 430 («Basf»), Sika 25Ru (« Sika »), 40% solutions BV28TS (« BPS »), CP-WR (« LG Chem »), etc.

Researches were performed on the forming gypsum β-modification of Peshelan gypsum factory. We researched effects of selected polycarboxylates and their dosages on the change Water-gypsum ratio (WG) of suspensions, the strength of the resulting stone, its water absorption at constant slurry spread test for gypsum by Suttort (GOST 23789-79), which was 250 mm. Mixing of the suspension was on speed stirrer 2500 rpm, mixing time was 1 min.

Figure 1 shows the experimental data changes WG - ratio by increasing the amount of plasticizer to 0,6% of dry matter plasticizer of the mass of binder.

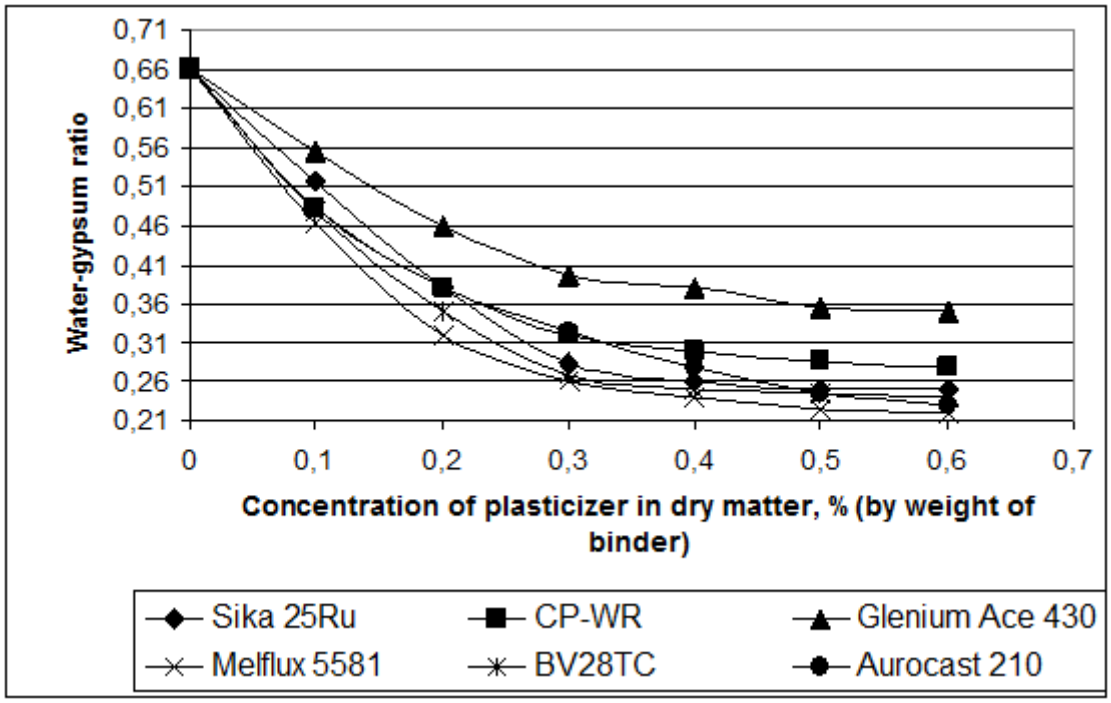


Fig. 1. Dependence of the decrease WG -ratio from increasing the dosage polycarboxylate.

Analysis of the figure shows that with increasing plasticizer decreased WG-ratio so that spread of the suspension remained constant. However, the adding of plasticizers on the level of 0,5-0,6% decrease in the WG- ratio ceases. In the concentration of 0,1-0,4% advantages show the plasticizer Melflux 5581. The least effect on WG- ratio in this range of concentration shows a plasticizer Glenium Ace 430.

Researches have been done on the effect of changes in concentration of polycarboxylates on the start time setting gypsum suspensions under identical conditions of their preparation.

From these data it follows that with increasing concentration up to 0.3% of any plasticizer start time setting suspensions increased from 5,5 to 10 minutes. At higher concentrations, polycarboxylates decreases the start time setting due to low WG ratio (Fig. 1). Advantage has Aurocast 210, having a longer period started setting in comparison with the others. The Lowest variability of this characteristic has a plaster mixture with plasticizer Melflux 5581. According to the results of the research process we make the graphic of dependence of workability on the content of plasticizers (Fig.2):

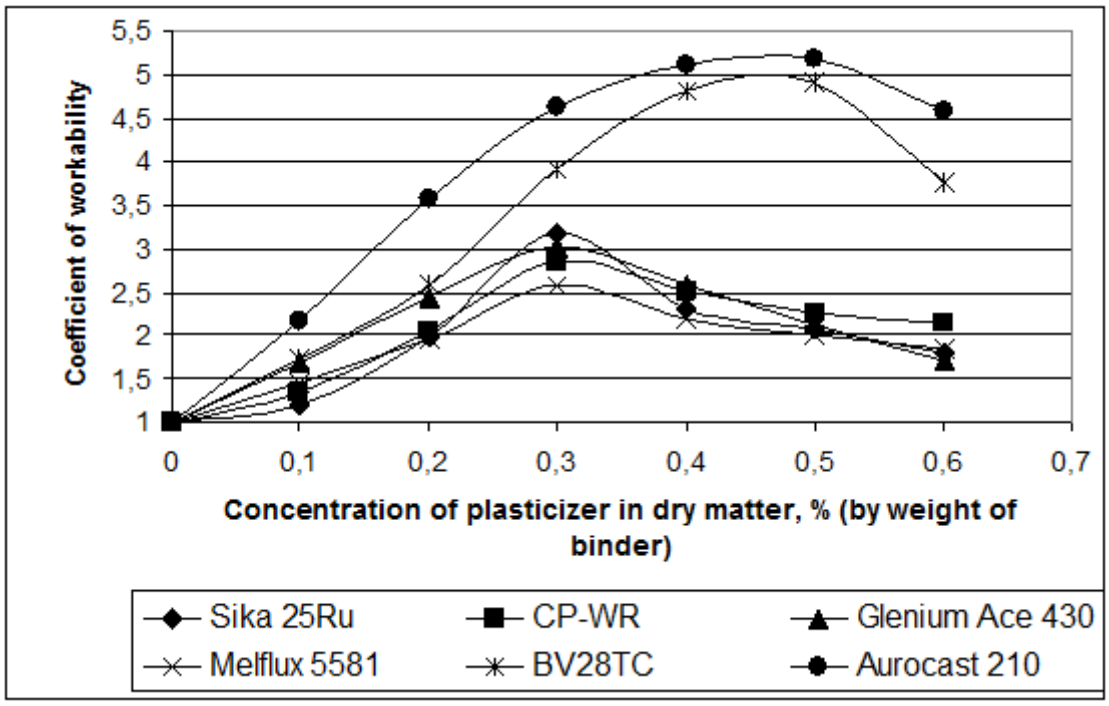


Figure 2. Influence of plasticizer concentration on the coefficient of workability.

From the analysis of graphs, it follows that the adding of some plasticizers to a concentration of ~ 0.3% is a noticeable increase in the workability.

The coefficient of workability K_y is dimensionless:

$$K_y = \frac{T}{R}, \quad \text{where} \tag{4}$$

$T = \frac{t_м}{t_o}$ - coefficient of variation of the starting setting time by adding a polycarboxylate;

$R = \frac{(B/\Gamma)_м}{(B/\Gamma)_o}$ - coefficient of variation WG –ratio through adding of polycarboxylate for constant slurry spread.

Figure 3. shows the experimental results on the effect of plasticizer content on the compressive strength of gypsum stone.

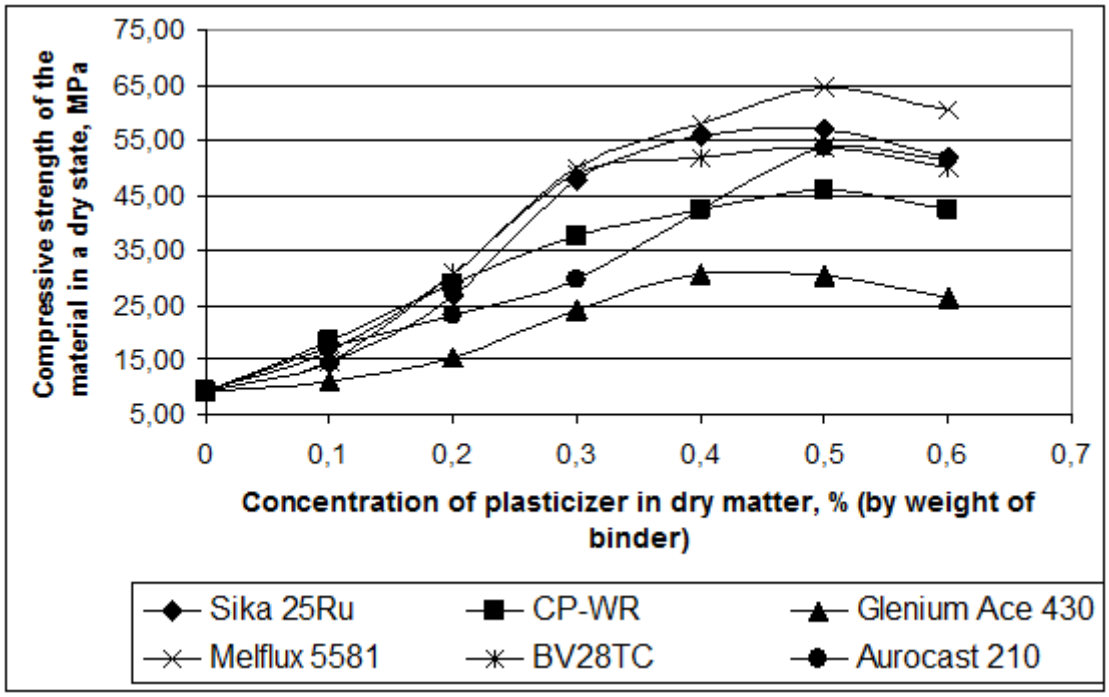


Figure 3. Effect of concentrations of plasticizers on the compressive strength of gypsum.

As it can be seen from Figure 3. the strength characteristics of gypsum sensitive to even relatively low concentrations of plasticizers. At concentrations of about 0.3%, it increases in the strength and reaches its maximum at concentrations of 0.5%. With further increase of polycarboxylates it is weakening. Drop in strength with increasing density of the material appears to be associated with a decrease of force of crystallization of gypsum binder particles due to the presence of excess organic matter and internal stresses. The smallest increase in strength has gypsum, modified Glenium Ace 430.

Fig. 4 shows the experimental results of the effect of plasticizers on the water absorption of gypsum. The analysis of Figure 4 shows that for the gypsum material modified with a plasticizer we can see a decrease in water absorption with increasing concentration. This depends on reducing the WG-ratio (Fig. 1). Everything is almost the same effect on the absorption of water, reducing it by about a factor of 4-5 at a concentration of 0.6%. Plasticizer Glenium Ace 430 also reduces water absorption, although to a lesser extent.

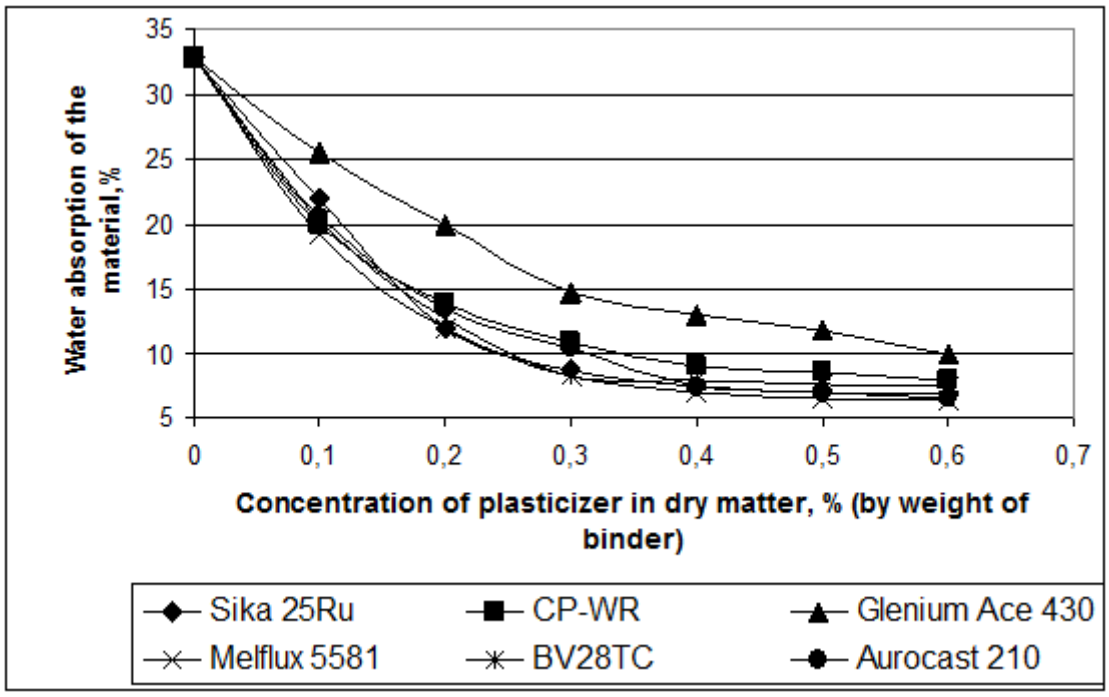


Figure 4. Effect of plasticizers on the water absorption of gypsum stone.

Fig. 5. The results of experiments of the effect of plasticizers on the coefficient of softening gypsum.

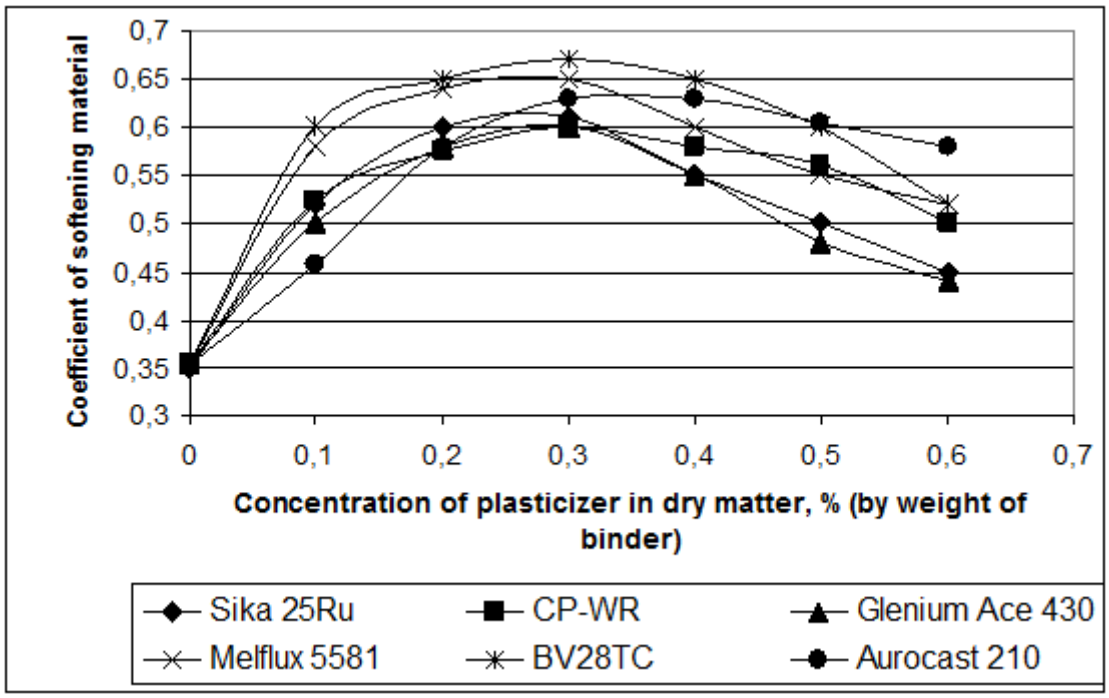


Figure 5. Effect of plasticizers on the coefficient of softening gypsum.

Despite the fact that the rate of softening is associated with water absorption of gypsum stone, we found no linear correlation between these characteristics.

The analysis of graphs implies the increase in the concentration of polycarboxylate to 0,3% in the gypsum products is growing strength. With further increase of polycarboxylate there is a decrease of this characteristic. This is apparently due to the increase of internal stresses caused by the decrease of WG-ratio (Fig. 1)

Upon completion of the experimental research is of undoubted interest to estimate the effect of plasticizers on the basic performance as a whole. Figure 6. The experimental results on the effect of plasticizers on the quality factor of the performance of gypsum.

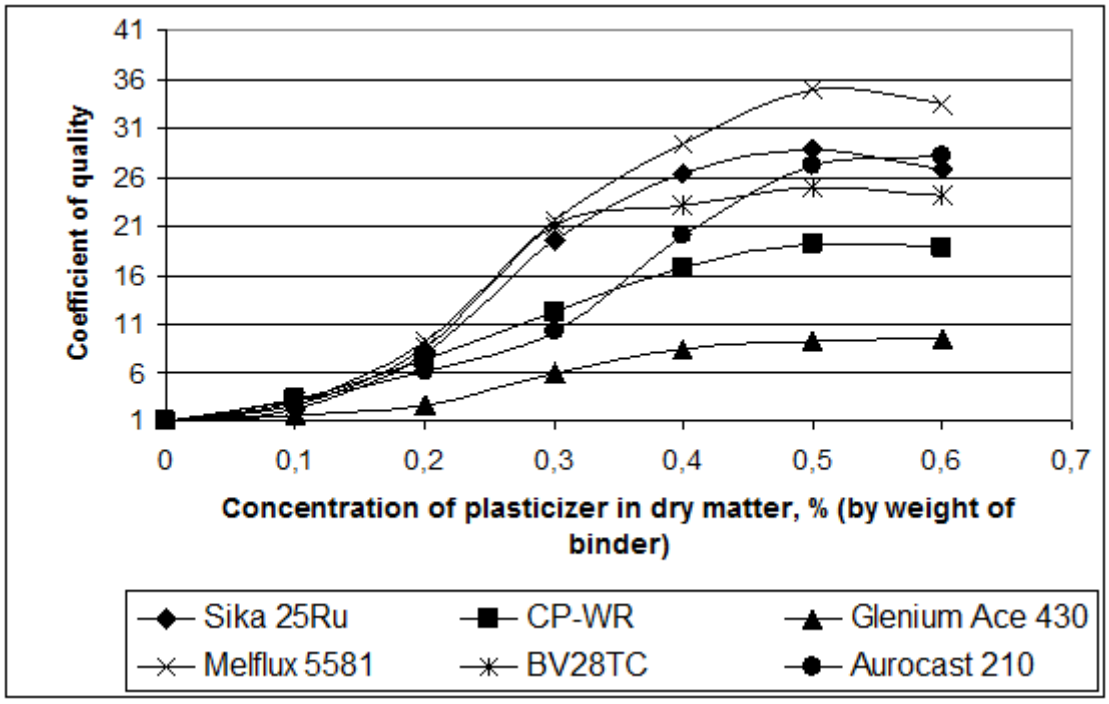


Figure 6. Effect of plasticizers on the quality factor of performance

The experimental data have allowed to compare the efficiency of polycarboxylates studied using the values of the coefficient of efficiency *($K_э$)*, which is calculated as follows:

$$K_э = \frac{HL}{W}, \qquad (5)$$

where: $H = \frac{\sigma_м}{\sigma_0}$ и $W = \frac{W_м}{W_o}$ - Coefficient of variation of strength and water absorption of modified material in comparison with the original;

$L = \frac{\sigma_{влаж}}{\sigma_{высуш}}$ - coefficient of variation in strength of material soaked in water (GOST 23789-79) in comparison with the strength of dried material.

Analysis of the experimental data shows that the introduction of plasticizers in the gypsum slurry with their content of the order of 0,3-0,5%, the quality of performance increases and becomes maximum for plasticizers Melflux 5581 and Sika 25RU.

Thus, the comparison of physical and mechanical properties of gypsum products in the presence of polycarboxylates, dependences of the workability and quality factors of performance, allow us to estimate the highest efficiency of polycarboxylate used, their compatibility with the used gypsum binders. In its practical significance and effectiveness of the studied plasticizers (at a concentration of 0.5%) can be represented as the following series:
Melflux 5581 > Sika 25RU > Aurocast 210 > BV28TC > CP-WR > Glenium Ace 30

Conclusions:

1. The effect of polycarboxylates with different structures on the main technological and operational characteristics of gypsum materials have been carried out.
2. The criteria and methods of evaluating the influence of plasticizers on the technological and operational characteristics of materials have been offered.
3. There has been performed the complex evaluation of the influence of polycarboxylates on technological and operational characteristics of gypsum materials. The estimates obtained allow us make the choice of plasticizers on a scientific basis.

Literature

/1/ Tsukada K., Ishimori M., Kinosita M. Perfomance of an Advanced Polycarboxylate-Based Powder Superplasticizer . ACI.- September 1, 2003.- p.393-408.

/2/ Yamada K. Effects of chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplastifizer. Cement and Concrete Research/- 2000.- №30,- p. 197-207.

/3/ Nesvetay GV Davydyuk AN "Technical and economic aspects of evaluating the effectiveness of superplasticizers. J. Alit-Inform, № 4-5, 2010, p.98.

/4/ Nesvetay GV, Nalimov, AV "Evaluating the effectiveness of superplasticizers in relation to domestic cement", Second International Conference, Rostov on Don, RSCU. 2002 p. 36-42

/5/ Bleschik NP, Kalinovskaya NN "Modifiers of concrete of the new generation." J. Building Science and Technology, № 1,2006, p.30-40

Author:

V.A.Dolgorew
engineer, «Knauf Service»,
Tsentralnaya str. 139,
Krasnogorsk, Moscow region,
Russia, 143400

A.N. Plugin, A.A. Plugin, K. Rapina

The mechanism of structure formation and dehydration of gypsum binding materials

According to traditional concepts /1-4/, the solidification of hemihydrate gypsum $CaS0_4 \cdot 0.5H_2O$ occurs by the following mechanism. Instantaneously with water mixing the solubilization starts, and a solution that is 4 times more satiated compared to calcium sulfate dihydrate $CaS0_4 \cdot 2H_2O$ is formed (the solubility of the hemihydrate gypsum is about 8 g/l, while it is about 2 g/l for the calcium sulfate dihydrate). Under such satiation conditions, a great number of nucleating seeds $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ emerge in the water and develop till they become stable crystals; as a result, the solution concentration drops to 2 g/l or 0.012 mol/l, and the processes of the hemihydrate gypsum solubilization and the development of calcium sulfate dihydrate crystals go on simultaneously. This continues until the entire amount of the base hemihydrate turns into the dihydrate, or water for its formation is consumed completely.

Under the standard water-gypsum ratio W/G, crystals growing towards one another form first contacts of the coagulation type and, consequently, a coagulation structure that is plastic and weak.

By the end of the solidification period called inductive, phase crystallization contacts appear, and a spatial frame of the crystallization structure is formed. With the appearance of this frame, the enhancement of gypsum strength begins. The further structure development and strengthening takes place in the process of continuing hydration.

It is considered that intergrowth of crystals occurs due to fluctuation occurrence of the contact nucleating seeds, which are the first crystallization bridges between the contacting crystals. A rapid growth of such nucleating seeds leads to an increase in the contact area and strength.

The mentioned traditional concepts are of a descriptive nature and, in our opinion, do not fully correspond to the actual mechanism of gypsum solidification.

We have developed new concepts of the gypsum solidification on the quantitative basis with using provisions about electro-heterogeneous (between opposite-charged surfaces) and electro-homogeneous (with a common layer of anti-ions) contacts.

According to these concepts, hemihydrate gypsum and calcium sulfate dihydrate as well as other substances have the absolute electro-surface potential ψ_{SP}^{0}, the value and sign of which are determined by the chemical composition and oxidation-reduction reactions of atoms /5/. The contact of gypsum particles with water leads to formation of the equilibrium electro-surface potential ψ_{SP}^{E} and a double electric layer (DEL) on their surface. The latter consists of a layer of potential-determining ions (PDI), anti-ions (CI) on the water side, and a layer of water molecules including those adsorbed in-between PDI. The values of the absolute potentials ψ_{SP}^{0} are determined by /5, 6, 7/, and the equilibrium ones - by the formula $\psi_{SP}^{E} = \psi_{SP}^{0} - 0.059 \cdot pH$.

Electro-surface potential and DEL of a block or a particle create on their surface (alongside the surface) a lateral electro-surface repulsion between PDI that is evaluated

by power or energy characteristics (f_{LAT}^{SP}, σ_{LAT}^{SP}). They are resisted by forces (energy) of ion-ion or ion-dipole attraction f_{GR} between PDI ant crystalline lattice (on the point or edge of a crystal block). This force balance allows determining the equilibrium block size which characterizes structurization and structure of hardened gypsum at the sub-microlevel.

The mechanism of determining the equilibrium block size of gypsum crystals

Fig. 1 presents a basic diagram of the lateral electro-surface repulsion force f_{LAT}^{SP} originating between potential-determining ions PDI Ca^{2+} on the surface of calcium sulfate dihydrate block $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

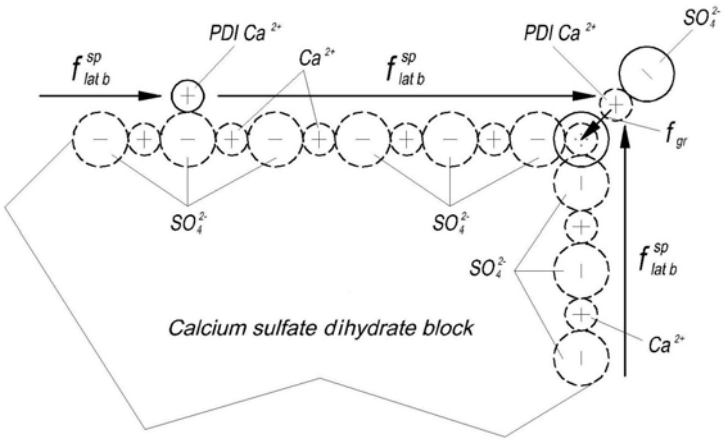


Fig. 1
The basic diagram of the lateral electro-surface repulsion force originating between potential-determining ions PDI Ca^{2+} on the surface of calcium sulfate dihydrate block

Lateral electro-surface repulsion exists between all PDI. They tend to expand and push out PDI Ca^{2+} from the block edges and points into the solution. However, the attracting force f_{GR} between positive ions Ca^{2+} and negative ions SO_4^{2-} in crystalline lattice prevents it.

Dependent on the value relation of f_{LAT}^{SP} and f_{GR}, the blocks of crystalline hydrates develop by adsorbing from the solution the hydrated dipole groups Ca^{2+}-SO_4^{2-} on the surface potential-determining ions Ca^{2+}, and dissolve by their separation from the block points and edges. If $f_{LAT}^{SP} > f_{GR}$, the edge PDI together with their adsorbed ions SO_4^{2-}, i.e. edge molecules $CaSO_4$, are pushed out into the solution, the adjacent molecules take their place.

As the equilibrium potential ψ_{SP}^{E} under a definite pH is constant, the surface concentration of PDI Ca^{2+} is also maintained constant due to positive ions Ca^{2+} coming out of the lattice onto the surface. When $f_{LAT}^{SP} < f_{GR}$, the crystal is growing; if $f_{LAT}^{SP} = f_{GR}$, the block is in the equilibrium state and its size becomes equilibrium, unchangeable under the given pH.

Let us express the forces of f_{LAT}^{SP} and f_{GR} as mathematical formulas. In order to do it, first we will determine the values of electro-surface potentials.

The characteristic feature of the calcium sulfate dihydrate is its layered structure which

consists of $CaSO_4$ monolayers and an interlayer of two water monolayers (Fig. 2, 3). It can be regarded as a highly concentrated colloid disperse system, the disperse phase of which is represented by two-dimensional monolayer gypsum particles of anhydrous calcium sulfate, and the dispersion medium is two continuous layers of water in-between these particles. The surface area of such a particle is determined by the area of its lateral surfaces, which are internal in a block crystal and, consequently, inaccessible for the specific adsorption of the OH^- and H^+ ions.

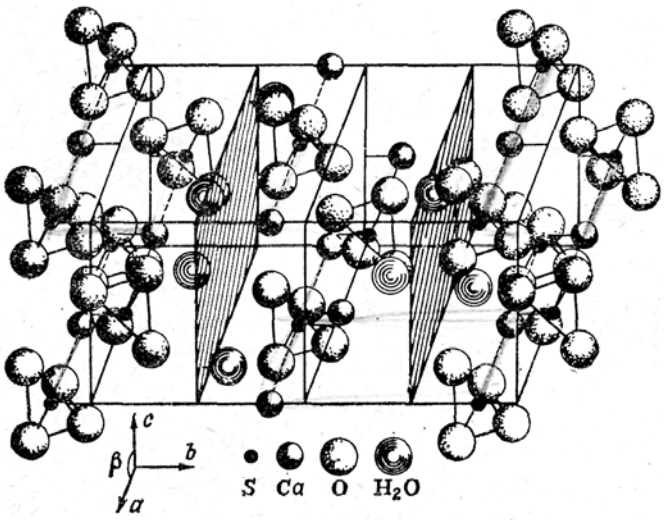


Fig. 2
The structure of calcium sulfate dihydrate $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

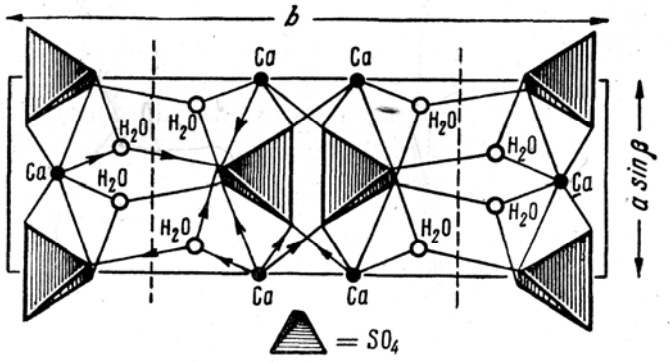


Fig. 3
The projection of the gypsum crystalline structure onto the surface that is perpendicular to the axis *c*. The broken lines show the directions of cleavage

As a result, electro-surface potential of a block is determined by the absolute electro-surface potential ψ_{SP}^0 on its internal surfaces:

$$\psi_{SP}^0 = -\frac{-4.2 + 2 \cdot 1.44 + 2 \cdot 0.32}{7} = 0.1V$$

Due to inaccessibility of these surfaces for specific adsorption of the OH^- and H^+ ions, the equilibrium electro-surface potential of a block is equal to its absolute electro-surface potential, i.e. $\psi_{SP}^0 = \psi_{SP}^E = 0.1$ V.

As we can see, the equilibrium electro-surface potential of calcium sulfate dihydrate ψ_{SP}^E is positive and small which is consistent with the experimental measurement data of ς-potential of calcium sulfate dihydrate (29 mV or 0.029 V) /8/. According to the structure of calcium sulfate dihydrate (Fig.1), the force f_{GR}, which opposes lateral electro-surface repulsion f_{LAT}^{SP}, is defined by attraction between Ca^{2+} and SO_4^{2-} through

molecules of water, as well as by repulsion between PDI and the nearest positive ion Ca^{2+} located under it (Fig. 4).

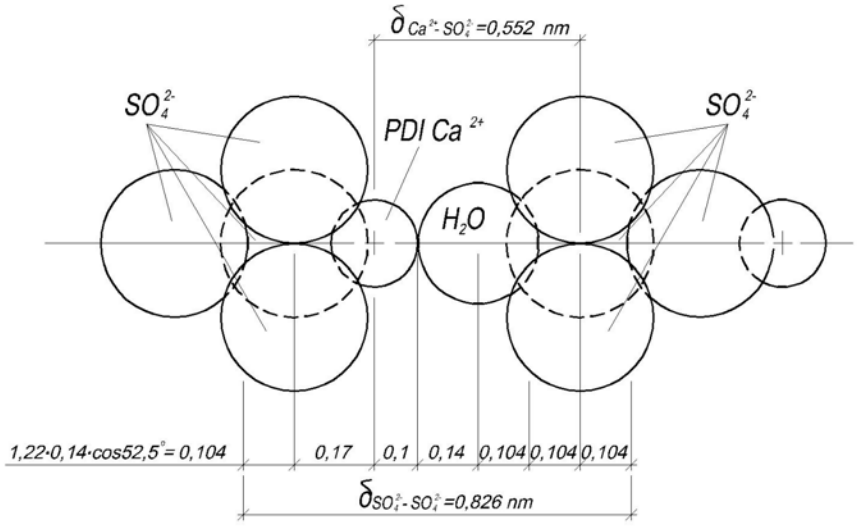


Fig. 4 The diagram of the molecule $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ adsorption on PDI Ca^{2+} on point or edge of a calcium sulfate dihydrate block

In compliance with the presented ideas, expressions for the force of lateral electro-surface repulsion f_{LAT}^{SP} and force which prevents PDI from tearing off the block lattice f_{GR} are as follows:

$$f_{LAT}^{SP} = \frac{z^2 e^2 \cdot b}{4\varepsilon\varepsilon_0 a_0^3}, \quad (1)$$

$$f_{GR} = \frac{z^2 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon\varepsilon_0 \cdot (\delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}})^2} - \frac{z^2 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon\varepsilon_0 \cdot (\delta_{SO_4^{2-}-SO_4^{2-}})^2}, \quad (2)$$

where z_1 and z_2 are chemical valences of PDI and CI; e is an electron charge, e = $1.6 \cdot 10^{-19}$ C; b is a block measurement of gypsum crystalline hydrate, m; ε and ε_0 are an absolute and relative dielectric permeability values; a_0 is a spacing between PDI, m.

The value of a_0 is determined by the formula for surface-charge density (PDI) q_0 in a flat DEL:

$$q_0 = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_0\psi_{SP}^E}{d_1}, \quad (3)$$

where d_1 is a spacing between PDI layers and anti-ions (CI) in their tight contact.

The division by the PDI charge $z_1 e$ gives us formulas for surface concentration of PDI n_0 and for a_0:

$$n_0 = \frac{q_0}{ze} = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_0\varphi_{SP}^E}{d_1 \cdot z_1 \cdot e}, \quad (4)$$

$$a_0 = \sqrt{\frac{1}{n}} = \sqrt{\frac{d_1 \cdot z_1 \cdot e}{\varepsilon_1\varepsilon_0\varphi_{SP}^E}}, \quad (5)$$

where $\varepsilon_1 = 1$, as there is no medium between PDI and CI in the contact.

Taking into account the formula (5) and the diagram in Fig. 4, we determine the

relevant spacing in the formulas for f_{LAT}^{SP} and f_{GR} :

$\delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}} = 0.1 + 0.14 + 0.104 + 0.104 + 0.104 = 0.552nm$,

which corresponds to size $a_0 = 5{,}67 \cdot 10^{-10}$ m. for the crystalline lattice according to /9/;

$\delta_{SO_4^{2-}-SO_4^{2-}} = 0.104 + 0.17 + 0.1 + 0.14 + 0.104 + 0.104 + 0.104 + 0.104 = 0{,}826nm$.

Substituting these and the other values into (1), with b as a variable, and into (2) we will find values for f_{LAT}^{SP} and f_{GR} forces which occur at the end face of a block (i.e. parallel to the layers):

$$f_{LAT}^{SP} = \frac{2^2 \cdot (1{,}6 \cdot 10^{-19})^2 b}{4 \cdot 3{,}14 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot (96 \cdot 10^{-10})^3} \left(\frac{C^2}{m^3} = \frac{C \cdot V \cdot m}{m^2} = \frac{H \cdot m}{m} \right) = 0{,}00104 \cdot b(H) \quad (6)$$

$$f_{SP} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 1.6^2 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3.14 \cdot 1 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 5.52^2 \cdot 10^{-20}} - \frac{2 \cdot 2 \cdot 1.6^2 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3.14 \cdot 1 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 8.26^2 \cdot 10^{-20}}$$

$$\left(\frac{Kl^2}{m^2} = \frac{Kl \cdot V}{m} = \frac{H \cdot m}{m} \right) = 0.167 \cdot 10^{-8} H$$

The graphic representation of the dependence of f_{LAT}^{SP} and f_{GR} on b are shown in Fig. 5. As we can see, the equilibrium size of calcium sulfate dihydrate particles equals b = 1600 *nm* (16000 Å or 1,6 μm).

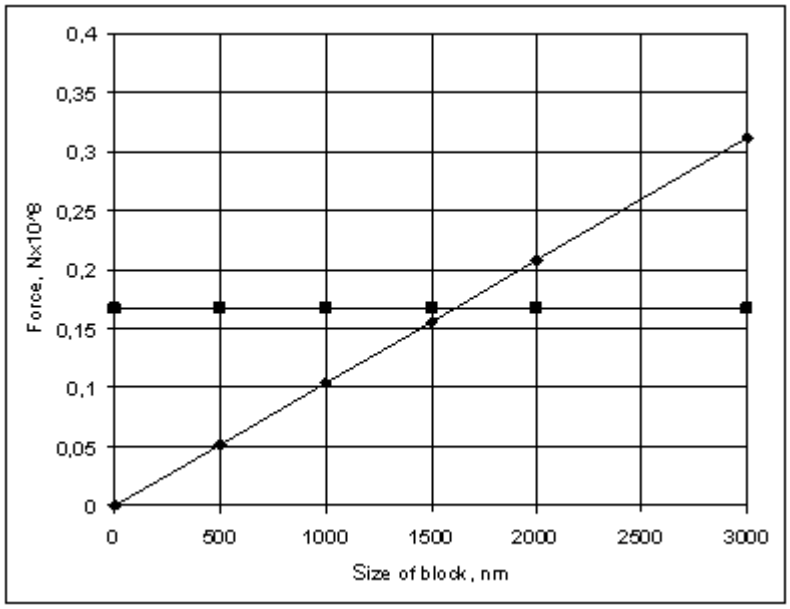


Fig. 5
Dependence of f_{LAT}^{SP} and f_{GR} forces on the size b of calcium sulfate dihydrate block in standard direction to layers

There is no molecule of water in the lattice of $CaSO_4$ layers, and thus it is absent between PDI Ca^{2+} and CI SO_4^{2-}, which is why the distances $\delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}}$ and $\delta_{SO_4^{2-}-SO_4^{2-}}$ in formulas for f_{GR} (2) have the form:

$\delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}} = (1+1.4) \cdot \cos 52.5^0 + 1.22 \cdot 1.4 \cdot \cos 52.5^0 = 0.264nm,$

$\delta_{SO_4^{2-}-SO_4^{2-}} = 0.264 \cdot 2 = 0.528nm$.

With these distances, the force f_{GR} in the edge of the end face of a growing block is equal to:

$$f_{GR} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 1.6^2 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3.14 \cdot 1 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 2.64^2 \cdot 10^{-20}} - \frac{2 \cdot 2 \cdot 1.6^2 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3.14 \cdot 1 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 5.28^2 \cdot 10^{-20}}$$

$$\left(\frac{C^2}{m^2} = \frac{C \cdot V}{m} = \frac{H \cdot m}{m} \right) = 1.043 \cdot 10^{-8} H$$

From the diagrams of the changing interacting forces of interaction alongside the crystalline hydrate block of calcium sulfate dihydrate, presented in Fig. 6, it follows that the calculated length of an equilibrium crystalline hydrate block is equal to 10000 nm (100000 Å = 10 μm) which by one degree exceeds the lateral dimension of a block.

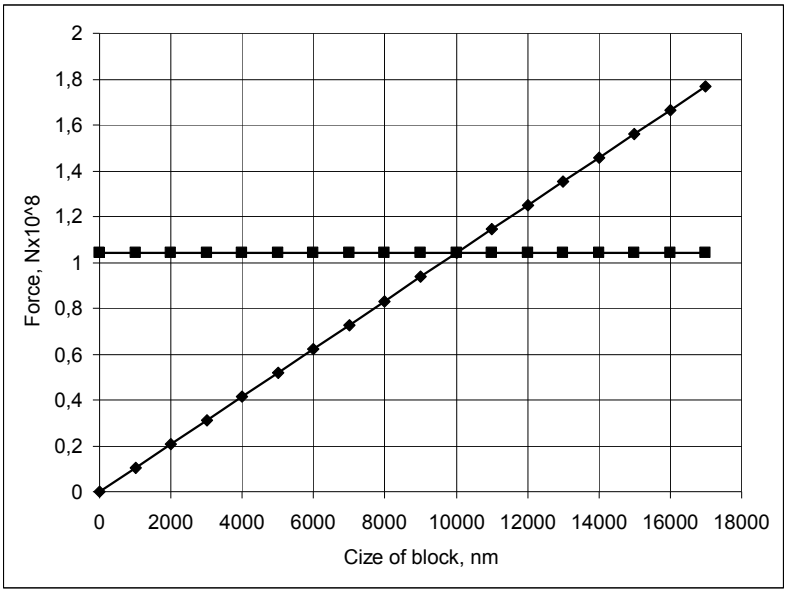


Fig. 6

Dependence of forces f_{LAT}^{SP} and f_{GR} on the size *b* of calcium sulfate dihydrate block in the lateral dimension to layers

In contrast to calcium sulfate dihydrate, hemihydrate gypsum has no layered structure or interlayers in it. Its electro-surface potentials ψ_{SP}^{0} and ψ_{SP}^{E} form the block surface that is accessible for OH and H^+ ions, whereby it is equal to:

$$\psi_{SP}^{0} = -\frac{-4.2 + 2 \cdot 1.44 + 0.5 \cdot 0.32}{5.5} = 0.21V$$

$\psi_{SP}^{E} = 0.21 - 0.41 = -0.2V$ (for a proper medium)

As we can see, hemihydrate gypsum has negative electro-surface potentials of a much higher value compared to calcium sulfate dihydrate. In this case, a potential-determining ion PDI is the negative ion SO_4^{2-}.

When equilibrium potential is $\psi_{SP}^{E} = -0.2V$, the spacing between PDI on the block surface is equal to:

$$a_0 = \sqrt{\frac{2.64 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{1 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 0.2} \left(\frac{m \cdot C}{V} = \frac{m \cdot C \cdot m}{C} = m^2 \right)} = 69.1 \cdot 10^{-10} m = 6.9 nm$$

The force of lateral electro-surface repulsion is:

$$f_{LAT}^{SP} = \frac{2^2 \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2 b}{4 \cdot 1 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot (69 \cdot 10^{-10})^3} \left(\frac{C^2}{m^3} = \frac{C \cdot V \cdot m}{m^2} = \frac{H \cdot m}{m} \right) = 0{,}002804 \cdot b(H) \quad (7)$$

When the spacing between ions in the crystalline lattice is $\delta_{Ca^{2+}-SO_4^{2-}} = 0.552nm$, and $\delta_{SO_4^{2-}-SO_4^{2-}} = 0.826nm$, the force f_{GR} is equal to $0.167 \cdot 10^{-8}$ H. According to the diagrams of the changing interacting force f_{LAT}^{SP} , plotted on the basis of formula (7) and f_{GR} (Fig. 7), the calculated length of the equilibrium crystalline hydrate block is equal to 600 nm (600 Å = 0.6 μm), that is approximately 2.7 times less, than the lateral dimension of larger-sized long crystals of calcium sulfate dihydrate.

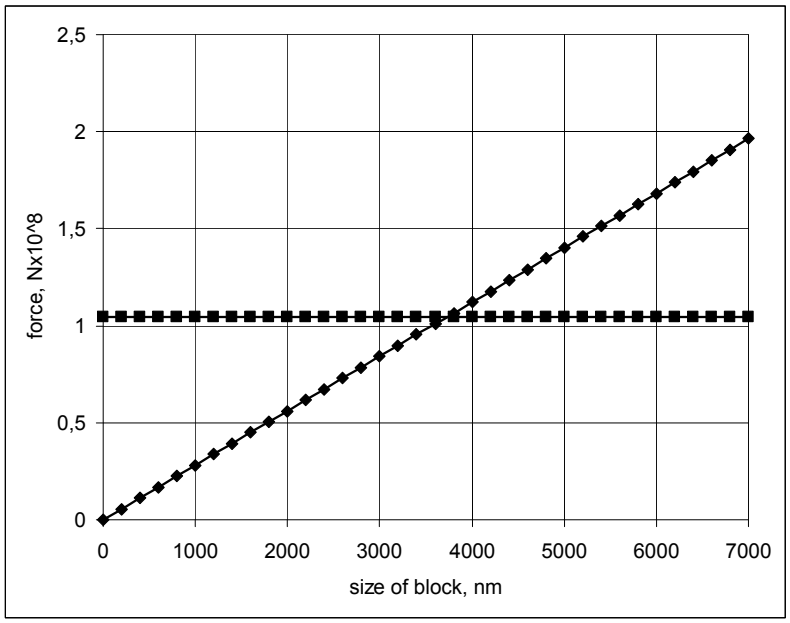


Fig. 7

Dependence of forces f_{lat}^{es} and f_{att} on the size of hemihydrate gypsum block *b*

The measurements obtained (Fig. 5, 6, 7) correspond to the data of the electron-microscope images (Fig. 8), which confirm the correctness of the quantitative theoretical concepts about equilibrium block size for hemihydrate gypsum, calcium sulfate dihydrate, and anhydrite.

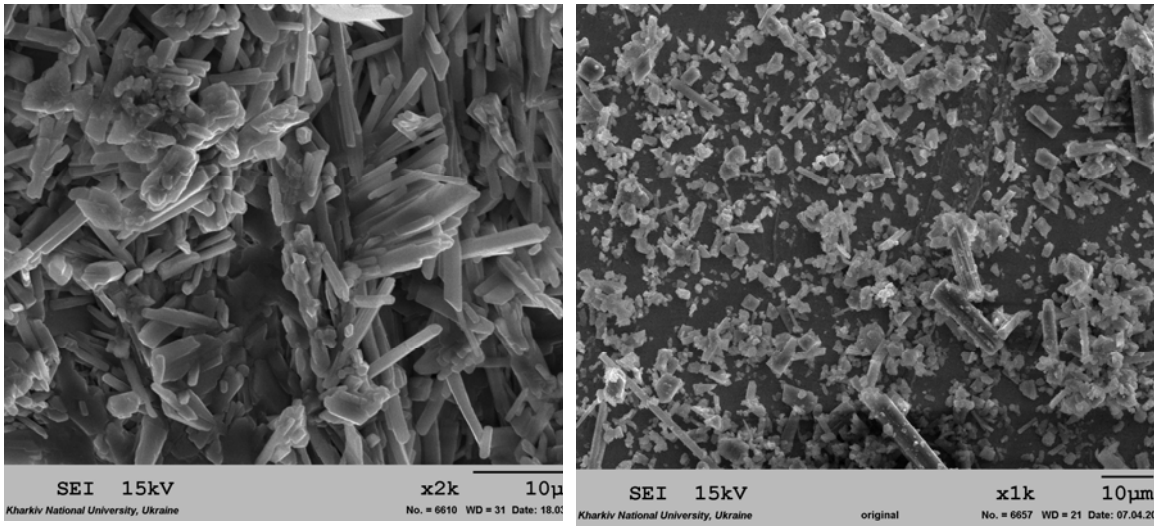


Fig. 8

a) EMI of the standard dihydrate gypsum; b) EMI of hemihydrate gypsum

The mechanism of decomposing of dihydrate gypsum into hemihydrate gypsum and anhydrite.

According to the data /1/, the water from the crystalline lattice of dihydrate gypsum is divided into two stages, while the temperature of dehydration depends on the medium with which it comes into contact – the atmosphere, a water solution or enclosed space (an autoclave).

When a vessel communicating with the atmosphere is heated at 107° C, powdered calcium sulfate dihydrate transforms into β-hemihydrate β-$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$. If the process takes place in an enclosed space (an autoclave) or in a solution, it transforms into α-hemihydrate α-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ at the temperature of 115º C. This transformation of calcium sulfate dihydrate into hemihydrate is accompanied by modification of the crystalline lattice.

With further heating, the remaining water evaporates and hemihydrates transform into dehydrated products. The temperature of transformation for β-modification is170—180° C, while for α-modification it is 200—210° C.

When hemihydrates transform into dehydrated products, the crystalline lattice is not modified. X-ray patterns of hemihydrates and dehydrated hemihydrates are identical. The dehydrated hemihydrates have high hygroscopicity and easily transform into hemihydrates.

With longer heating, α- and β-dehydrated hemihydrates transform into α- and β-soluble anhydrites also with modification of the crystalline lattice. Due to enhanced water requirements, low strength, and a very short period of hardening, heating at the temperature of over 170—180° C is not done.

As it was noted, the peculiarity of dihydrate gypsum structure is its layered nature, with a two-line molecule interlayer of water separating $CaSO_4$ layers.

The adsorbed molecules of water, being in the state of thermal motion with energy kT, are on the surface of a gypsum block between PDI. With temperature build-up, the nonlocalized character of the water molecules connection with the surface of gypsum blocks leads to the emergence of a temperature component of the lateral electro-surface

repulsion between molecules of water. Two thirds of this energy on the two side-planes adjoining at the edge, is passed to the molecules of water located on the block edges (edge molecules) (Fig. 9) and is determined by the expression:

$$U_{LAT.T} = 2/3kT \cdot n \quad (8)$$

where: k - is Boltzmann's constant equal to $1.38 \cdot 10^{23}$ J/K; T - is the absolute temperature, K; n - is a number of water molecules on the area occupied by one PDI.

This energy is transformed into the work of shifting (tearing-off) of the edge water molecule by the value $\Delta\delta_{Ca^{2+}-H_2O}$:

$$U_{GR} = f_{GR} \cdot \Delta\delta_{Ca^{2+}-H_2O}, \quad (9)$$

where f_{GR} is a force, that keeps vertex PDI from such a tearing-off.

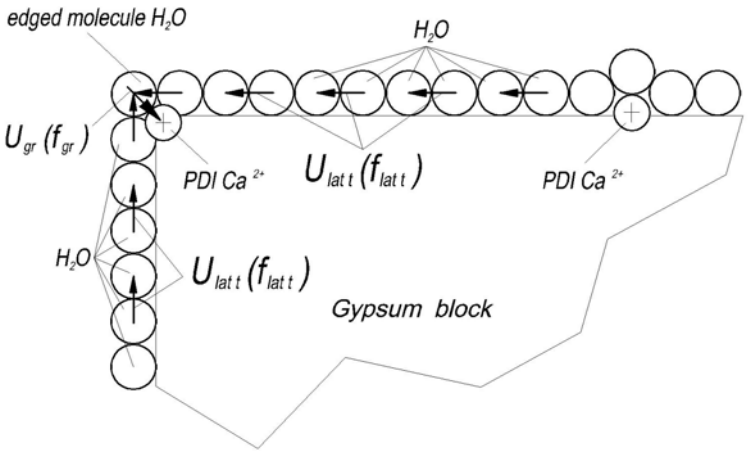


Fig. 9
The diagram of carrying an edge water molecule out of the block as affected by the temperature component of lateral electro-surface repulsion between molecules of water

The number of water molecules n in (8) is determined by the product of surface concentration N_S of calcium sulfate dihydrate molecules in the crystalline lattice and the area a_0^2 occupied by one PDI:

$$n = a_0^2 \cdot N_S, \quad (10)$$

where

$$N_S = \sqrt[3]{(N_V)^2} \quad (11)$$

Volume concentration N_V of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ molecules is determined by the formula:

$$N_V = \frac{\rho_0}{\frac{M}{N_A}} = \frac{\rho_0 \cdot N_A}{M}, \quad (12)$$

where: ρ_0 is a density of dihydrate gypsum, $2.31 \cdot 10^6$ g/m^3; M is the molecular mass of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, 172.17 g/mol /10/; N_A is Avogadro's number, $6.02 \cdot 10^{23}$ 1/mol.

Let us substitute the values of specified quantities in (12)

$$N_V = \frac{2.31 \cdot 10^6 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{172.17} \left(\frac{\frac{g}{m^3} \cdot \frac{1}{mol}}{\frac{g}{mol}} \right) = 8.1 \cdot 10^{27} \frac{g}{m^3}$$

The surface concentration of calcium sulfate dihydrate molecules:

$$N_S = (N_V)^{0.67} = (8.1 \cdot 10^{27})^{0.667} = 4.06 \cdot 10^{18} \left(\frac{1}{m^2} \right)$$

According to the previous data, for calcium sulfate dihydrate $\psi_{SP}^{E} = 0.1$ V and $a_0 = 9.6$ nm or $96 \cdot 10^{-10}$ m .

Consequently, the number of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ molecules per one anti-ion, is equal to:

$n = 96^2 \cdot 10^{-20} \cdot 4.06 \cdot 10^{-18} = 374$, thus

$U_{LAT.T.} = 2/3 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 374 \cdot T = 0.345 \cdot 10^{-20} \cdot T$ (13)

The energy that prevents tearing-off of an edge molecule of water (the attraction to the lattice) in accordance with the diagram in Figure 9:

$$U_{GR} = \frac{2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 6.1 \cdot 10^{-30}}{4 \cdot 3.14 \cdot 1 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 2.4^2 \cdot 10^{-20}} \left(\frac{C \cdot C \cdot m}{m^2} \cdot m \right) = 30{,}49 \cdot 10^{-20} J$$

When total (resultant) energy (of lateral repulsion and attraction) is zero, the equilibrium condition of an edge water molecule on a calcium sulfate dihydrate block is achieved:

$U_{COM} = U_{LAT.T} - U_{GR} = 0$ (14)

(the minus sign depends on the sign of potential energy U_{GR}).

The results of energy calculations $U_{LAT.T}$, dependent on the temperature of heating gypsum and U_{GR}, as well as diagrams of the energy variation with temperature are given in Table G4 and Fig. 10. According to this diagram, temperature of dehydration of calcium sulfate dihydrate, when it is heated in the open air, is approximately 108°C, which corresponds to the experimental temperature of dehydration of calcium sulfate dihydrate under which it transforms into β-hemihydrate (107°C).

When the molecules of water are torn off the edge of a calcium sulfate dihydrate block, the molecules from interlayer take their place. Gypsum being heated in water, their place could be taken by molecules from DEL. However, this does not happen because they are hydrated by anti-ions, while the motion of molecules inside the interlayer along the $CaSO_4$ layers is not inhibited, and there exists a hydrogen bond between molecules providing their pull-up to the block surface.

For water molecules to be pulled out of the block when calcium sulfate dihydrate is heated, the molecules also have to surmount the energy of hydrogen bonds between them. The energy of a hydrogen bond U_H equals approximately 20 kJ/mol /11/ or per 1 molecule:

$$U_H = \frac{20000}{6.02 \cdot 10^{23}} \left(\frac{\frac{J}{mol}}{\frac{1}{mol}} \right) = 3.32 \cdot 10^3 \cdot 10^{-23} = 3.32 \cdot 10^{-20} J$$

Thus, the energy binding an edge molecule to a block and its resultant energy will increase, and the formula (14) will be as follows:

$U_{COM} = U_{LAT.T} - U_{GR} - U_H = 0$ (15)

The diagram for the resultant energy of an edge water molecule varying with temperature, plotted on the basis of the calculated values U_{GR}, U_H and formula (13), is given in Fig. 11. The cross point of diagrams corresponds to the temperature of dehydration of calcium sulfate dihydrate in water with formation of α-hemihydrate under T = 118°C, which is close to the experimental temperature of 115°C.

The transfer of water molecules out of the calcium sulfate dihydrate interlayer is accompanied by its thinning to one layer that is now common for two $CaSO_4$ layers, thus bringing them closer to each other under the influence of ion-ion attraction between the opposing cations Ca^{2+} and anions SO_4^{2-}. This is also facilitated by the flexibility of flat $CaSO_4$ layers leading to modification of the dihydrate gypsum structure when it transforms into hemihydrate, which is considered in /3/.

As it was mentioned, the equilibrium electro-surface potential of hemihydrate gypsum is equal to

$\psi_{SP}^{E} = -0.2V$, and $a_0 = 69 \cdot 10^{-10} m = 6.9nm$

The number of molecules in 1 m^3 of hemihydrate gypsum $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, according to (12), when $\rho_0 = 2.7 \cdot 10^6$ g/m^3; M = 145.15 g/mol; N_A is Avogadro's number /10/, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ 1/mol:

$$N_V = \frac{2.7 \cdot 10^6 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{145} \left(\frac{\frac{g}{m^3} \cdot \frac{1}{mol}}{\frac{g}{mol}} \right) = 0.112 \cdot 10^{29} = 11.2 \cdot 10^{27} \frac{g}{m^3}$$

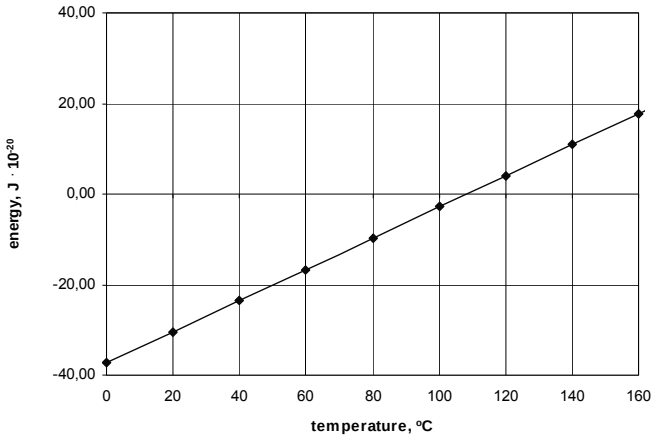


Fig. 10
The diagram of the resultant energy of an edge water molecule varying with temperature of heating calcium sulfate dihydrate in the air

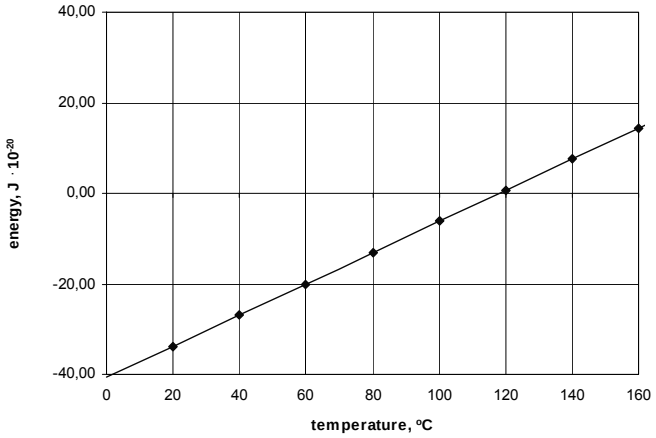


Fig. 11
The diagram of the resultant energy of an edge water molecule varying with temperature of heating calcium sulfate dihydrate in water

The surface concentration of calcium sulfate dihydrate molecules is:

$$N_S = (N_V)^{0.67} = (11.2 \cdot 10^{27})^{0.667} = 5.01 \cdot 10^{18} \left(\frac{1}{m^2} \right)$$

The number of molecules $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ per one anti-ion, is:

$$n = a_0^2 \cdot N_S \qquad (16)$$

Let us substitute a_0 and N_S:

$$n = 69^2 \cdot 10^{-20} \cdot 5.01 \cdot 10^{18} = 238 \ \ 1/\text{m}^2$$

In contrast to dihydrate gypsum, hemihydrate gypsum contains one layer of water molecules between $CaSO_4$ layers, therefore, there are two PDI per one molecule of water. Therefore, the water molecules from the two parallel edges and the area 1.5 times larger than that occupied by one PDI, make pressure on the edge molecule of water, and thus:

$$U_{LAT.T} = 2/3 \cdot 1{,}5 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 238 \cdot T = 0.328 \cdot 10^{-20} \text{T} \qquad (17)$$

The attraction energy of an edge water molecule also depends on two PDI, but with the account of a relevant angle β (Fig. 12). Therefore, the attraction energy of a water molecule is:

$$U_{GR} = 2 \cdot 30.49 \cdot 10^{-20} \cdot \cos\beta = 60.98 \cdot 0.867 \cdot 10^{-20} = 52.87 \cdot 10^{-20} J$$

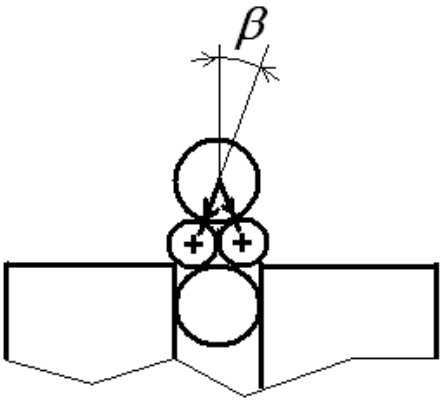


Fig. 12
The diagram of formation of angle β

In compliance with the diagram of the resultant energy of an edge water molecule varying with the temperature of heating (Fig. 13), plotted based on the calculated values and formula (14), the temperature of hemihydrate gypsum dehydration, when it is heated in water, equals approximately 180°C, which corresponds to the experimental temperature of dehydration of calcium sulfate dihydrate, at which it transforms into α-hemihydrate (170-180°C).

In conditions of heating in water, the attraction energy of an edge water molecule, as in the previous case, is increased by the value of the hydrogen bond energy, only in hemihydrate gypsum – with two molecules of water (above two PDI):

$$U_H = 3.32 \cdot 2 \cdot 10^{-20} = 6.64 \cdot 10^{-20} J$$

The diagram of the resultant energy of an edge water molecule varying with temperature of heating dihydrate gypsum in water is presented in Fig. 14. According to this diagram, the temperature of dehydration of calcium sulfate dihydrate, when it is heated in water, equals approximately 200°C which is close to the experimental temperature of dehydration of calcium sulfate dihydrate, under which it transforms into α-hemihydrate (200-210°C).

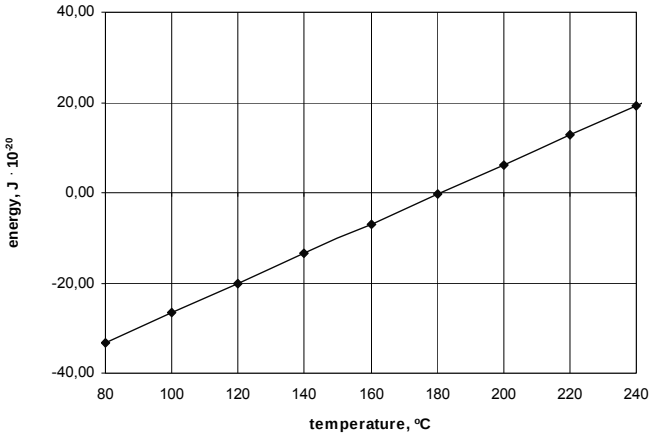


Fig. 13
The diagram of the resultant energy of an edge water molecule dependent on the temperature of calcium sulfate dihydrate heating in the air

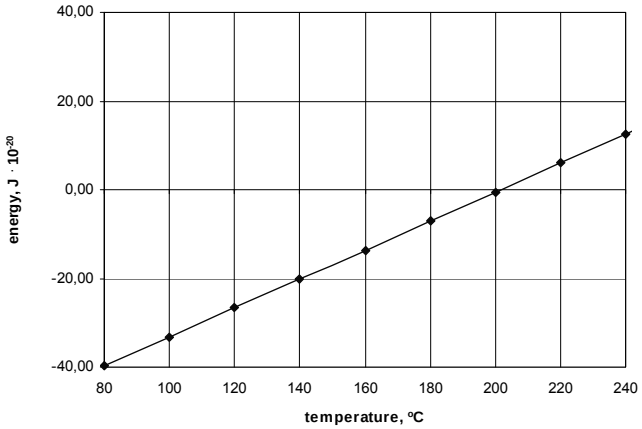


Fig. 14
The diagram of the resultant energy of an edge water molecule dependent on the temperature of calcium sulfate dihydrate heating in water

It should be mentioned that in the process of heating dihydrate gypsum and hemihydrate gypsum, the carryover of water molecules occurs not only on the edges of blocks, but also on the surface due to the regular mechanism of evaporation. The intensity of this carryover of water molecules is much lower, than the process which occurs due to the temperature component of the lateral electro-surface repulsion between molecules of water. As a result, the temperature of modification does not change instantly, but smoothly enough in each of the considered intervals.

The description of the mechanism of gypsum solidification is given with account of the above-mentioned concepts /12/. According to this mechanism, at the onset of solidification the connection between particles of the initial hemihydrate gypsum and the emerging dihydrate gypsum is of the electro-heterogeneous nature, as these particles have opposite surface charges and electro-surface potentials - negative and positive, respectively. This conditions the rapid solidification of the gypsum binding materials.

The further solidification of gypsum proceeds due to the emerging electro-heterogeneous and electro-homogeneous contacts (with one common layer of anti-ions SO_4^{2}) (Fig. 15, 16). With the start of hemihydrate solubilization, the number of electro-heterogeneous contacts increases and reaches the balance of two- and hemihydrate gypsum content in the system; after which it goes down, with the concentration of electro-homogeneous contacts still constantly growing. These contacts are the determining factor for the ultimate strength. Later on their consolidation occurs and

reaches the state, when water molecules turn into monolayers, closely bound to the surfaces of gypsum particles. However, in water these contacts get loose again due to deluting of anti-ions by osmotic pressure of water, which determines the low water resistance of the gypsum binding materials.

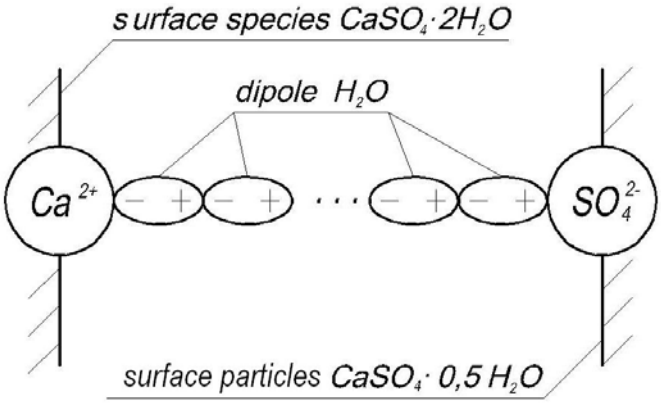


Fig. 15
The diagram of electro-heterogeneous interaction between the particles of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ and $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$

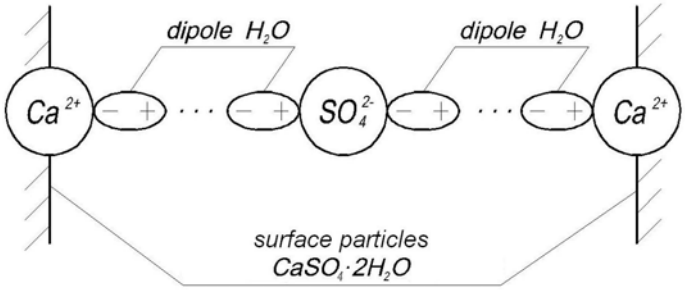


Fig. 16
The diagram of electro-homogeneous interaction between $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ particles

In order to provide water resistance for increasing strength of the gypsum binding materials, it is necessary to introduce admixtures into their composition. This will ensure a disperse phase with a negative equilibrium electro-surface potential. This is confirmed by a high strength and water resistance of gypsum-cement-puzzolane, gypsum-cement-slag-puzzolane, and gypsum binding materials of increased strength and water resistance.

The considered theoretical concepts can be widely used for upgrading the existing and creating new technological effects and technologies of gypsum and its products. This can be done by a controlled variation of electro-surface potential values of gypsum ψ^0_{SP} and ψ^P_{SP}, and in that way, changing sizes of crystalline hydrates and the nature of sub-microstructure, creation of high-strength electro-heterogeneous contacts by introducing different microfillers, chemical admixtures etc.

References

/1/ Pashchenko A.A., Serbin V.P., Starchevskaya E.A. Binding materials. K.: Vyshcha shkola, 1978. – 443 p.

/2/ Volzhenskiy A.V., Burov Y.S., Kolokolnikov V.S. Mineral binding materials. –M.: Stroyizdat, 1973. – 480 p.

/3/ Kuznetsova T.V. Physical chemistry of binding materials. M.: 1989. – 389 p.

/4/ Processes taking place during calcium sulfate dihydrate heating. Part 1. http://masterstroy.org/vyazhushchie veshchestva/gipsovye ves
/5/ On the mechanism of electro-surface potential of different substances in water solutions / Plugin A.N., Vdovenko N.V., Biryukov A.I., Ovcharenko F.D. // DAN SSSR.-1988.-T.298.-№3.- P.656-661.
/6/ Plugin A.N. Electro-heterogeneous interactions at solidification of cement binding materials / Dis… d.ch.sc.- K.: IKHHV, 1989.- 282 p.
/7/ Plugin A.A. Long-term performance of concrete and iron concrete in water-cut constructions: Colloid-chemical backgrounds: Dis… d.tech.sc.- Kharkov: KhHTUSA, 2005.- 442 p.
/8/ Babushkin V.I., Novikova S.P. About the role of colloid-chemical phenomena in volume changes of cement stone and concrete. – In book: Works of VNIIVODGEO. - M.: 1973, p.133.
/9/ Betekhtin A.H. Course of mineralogy. - M.: Gosgeotekhizdat, 1956, 558 p.
/10/ Rabinovich V.A., Khavin Z.Y. Short chemical guide. - D.: Khimiya, 1978, 392 p.
/11/ Bulyuchev V.P., Sokolov N.D. State of quantum chemical theory of hydrogen bond. In book: Hydrogen bond. – M.: Nauka, p. 10.
/12/ Rapina K.O. Gypsum self-leveled couplers with physicochemical water-discharge: Synopsis of thesis… Cand.tech.sc. – Kharkiv: UkrDAPZT, 2009. – 20 p.

Authors:

Prof, DSc Arkadiy Plugin
Ukrainian State Academy
of Railway Transport
7 Feyerbakh Sq.
Kharkov 61050
Ukraine

Prof, DSc Andrei Plugin
Ukrainian State Academy
of Railway Transport
7 Feuerbakh Sq.
Kharkov 61050
Ukraine

PhD Kostiantyn Rapina
Kharkov National
Academy of Municipal
Economy
12 Revolution Str
Kharkov, Ukraine

N.A. Samigow, I.M. Mirkomolow, A.T. Dshalilow

Physikalisch-chemische Strukturbildung in den Karbamidmischungen mit dem aktivierten Phosphogips

Die allgemeine Theorie der Strukturbildung in den Karbamidmischungen ist in der Arbeit [1] beschrieben. Die Verträglichkeit der Ausgangsbestandteile und ihre weitere gemeinsame Wirkung als Komposition sind für die Strukturbildung in den Bindemitteln sehr wichtig.

Bei der Untersuchung des Vorhandenseines von chemischen Bindungen in den Karbamidmischungen wurde die Infrarotspektroskopie angewandt [2]. Im Ergebnis von durchgeführten Untersuchungen sind die IR-Spektren sowohl der Ausgangsbestandteile als auch des Karbamidoligomers, Bindemittels, Härtemittels ПК-10 und Plastifikators П-2 (Abb. 1) erworben. Aus der Abb. 1 folgt, dass die folgenden Absorptionsbanden ausgeprägt sind: 1020 cm^{-1} (OH-Gruppe des Methylols), 1140 cm^{-1}(Esterbindungen C-0-C), 1300 cm^{-1} (Gruppe der ternären Stickstoffe), 1700 cm^{-1} (Karboxylgruppen C= 0) und 3300-3400 cm^{-1} (OH-Gruppen). Das zeugt von der Struktur des Harzes «КФЖ». Im IR-Spektrum des Härtemittels ПК-10 werden die Durchlassbanden bei 750 cm^{-1} (S-C), 1400 cm^{-1} (CH_2), 2270cm^{-1} (CH_2), 2270 (-S-C ≡ N) und 3200cm^{-1} (NH) beobachtet. Die Struktur des Plastifikators П-2 wird durch folgende Absorptionsbanden bestätigt: 900cm^{-1} (=C-H), 1300cm^{-1} ($-CH_3$), 1400cm^{-1} ($-CH_2-$), 1660cm^{-1} (-C=C-) (Deformationsschwingung) und 2800cm^{-1}($-CH_2-$) (Valenzschwingung). Es sei betont, dass die Valenzschwingungen zur Änderung der Atomabstände führen, während die Deformationsschwingungen mit der Änderung der Valenzwinkel verbunden sind [3].

Die Spektralanalyse von Kompositionen auf Basis des Karbamidharzes, Härtemittels ПК-10 und Plastifikators П-2 zeigt die folgenden Absorptionsbanden: 750…900 cm^{-1} (C-S. =C-H), 1000…1400 cm^{-1} (OH-Gruppen des Methylols; Gruppen der ternären Stickstoffe; Esterbindungen : C-O-C, CH_2, $-CH^3$, CH_2-),), 1600…1700cm^{-1} (Karboxylbindungen C=0 und Bindungen –C=C-), 2280…3400 (OH-Gruppen, NH, -CH_2-).

Aus diesen Angaben folgt, dass die IR-Spektren das Vorhandensein von chemischen Bindungen zwischen den Komponenten bestätigen [1,2].

In der Abb. 3 sind die IR- Absorptionsspektren von Karbamidkompositionen dargestellt, die als Füllstoff den Phosphogips enthalten, der mit verschiedenen Oberflächenaktivstoffen aktiviert ist. Es ist bestätigt, dass die Füllstoffbeschaffenheit keinen bedeutenden Einfluss auf die IR-Spektren ausübt.

Es ist bekannt, dass die Verträglichkeit eines Bindemittels und eines Füllmittels und ihre weitere gemeinsame Wirkung als Komposition für die Strukturbildung in den Polymermischungen sehr wichtig sind. In den Abbildungen 4 und 5 ist die Mikrostruktur des Phosphogipses dargestellt, der mit verschiedenen

Oberflächenaktivstoffen aktiviert ist. Die Oberflächengestalt des Phosphogipses ist mittels optischer Mikroskopie und Elektronenmikroskopie untersucht.

Die Abb. 4 und 5 zeigen, dass der nicht aktivierte Phosphogips nach seiner Struktur einen grobkristallinen Körper mit den riesigen interkristallinen Abständen, die mit den Säuresalzen und schädlichen Beimengungen gefüllt sind, vorstellt. Die Prüfkörpersplitter haben eine wenig geordnete Struktur, in der die Blasen und Lufteinschlüsse beobachtet werden. Der aktivierte Phosphogips hat eine feinkristalline Oberfläche und eine dichte Struktur, in der die Zwischenschichten eines Oberflächenaktivstoffes sichtbar sind. Solche Struktur trägt zur Eigenspannungsverminderung der Mischung bei der Erhöhung der Haftung des Karbamidharzes an der Phosphogipsoberfläche bei, und das spiegelt sich in der Mischungsfestigkeit wider.

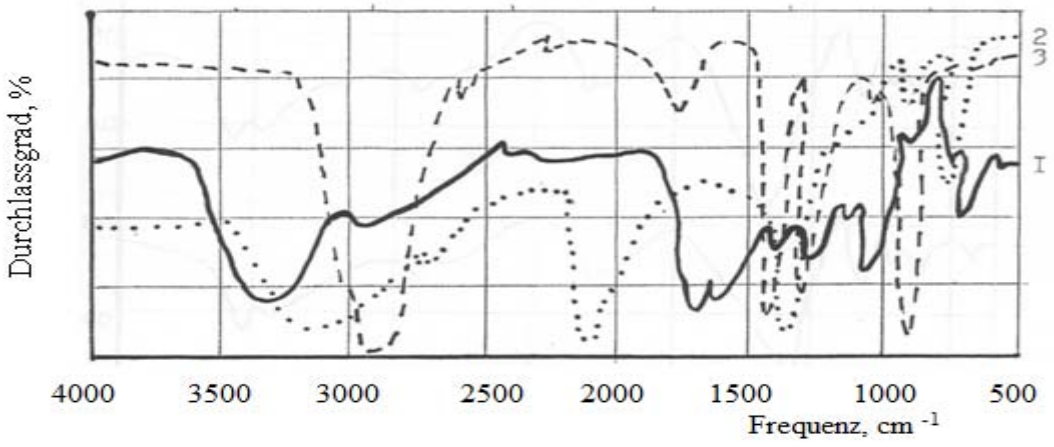


Abb. 1: IR-Spektren der Ausgangsbestandteile eines Karbamidbindemittels.
1- Karbamidharz; 2- Härtemittels ПК-10; 3-Plastifikators П-2

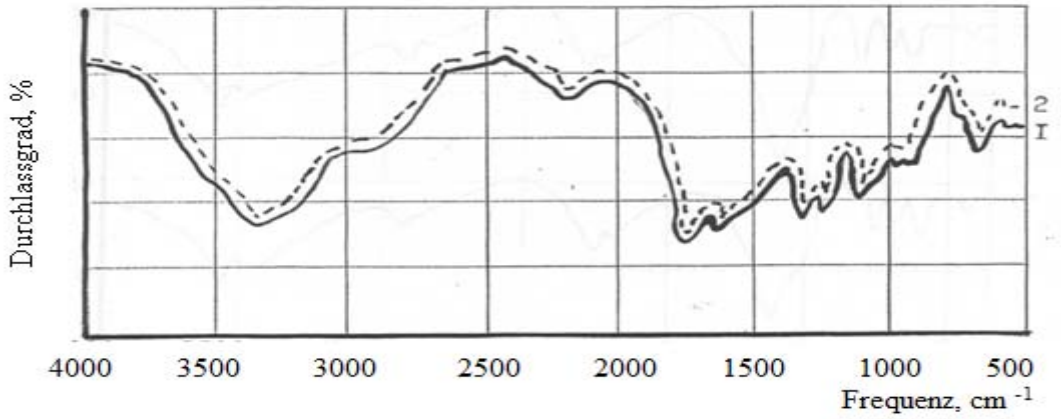


Abb.2 : IR-Spektren der Karbamidkomposition
1- Karbamidkomposition; 2- plastifizierte Karbamidkomposition

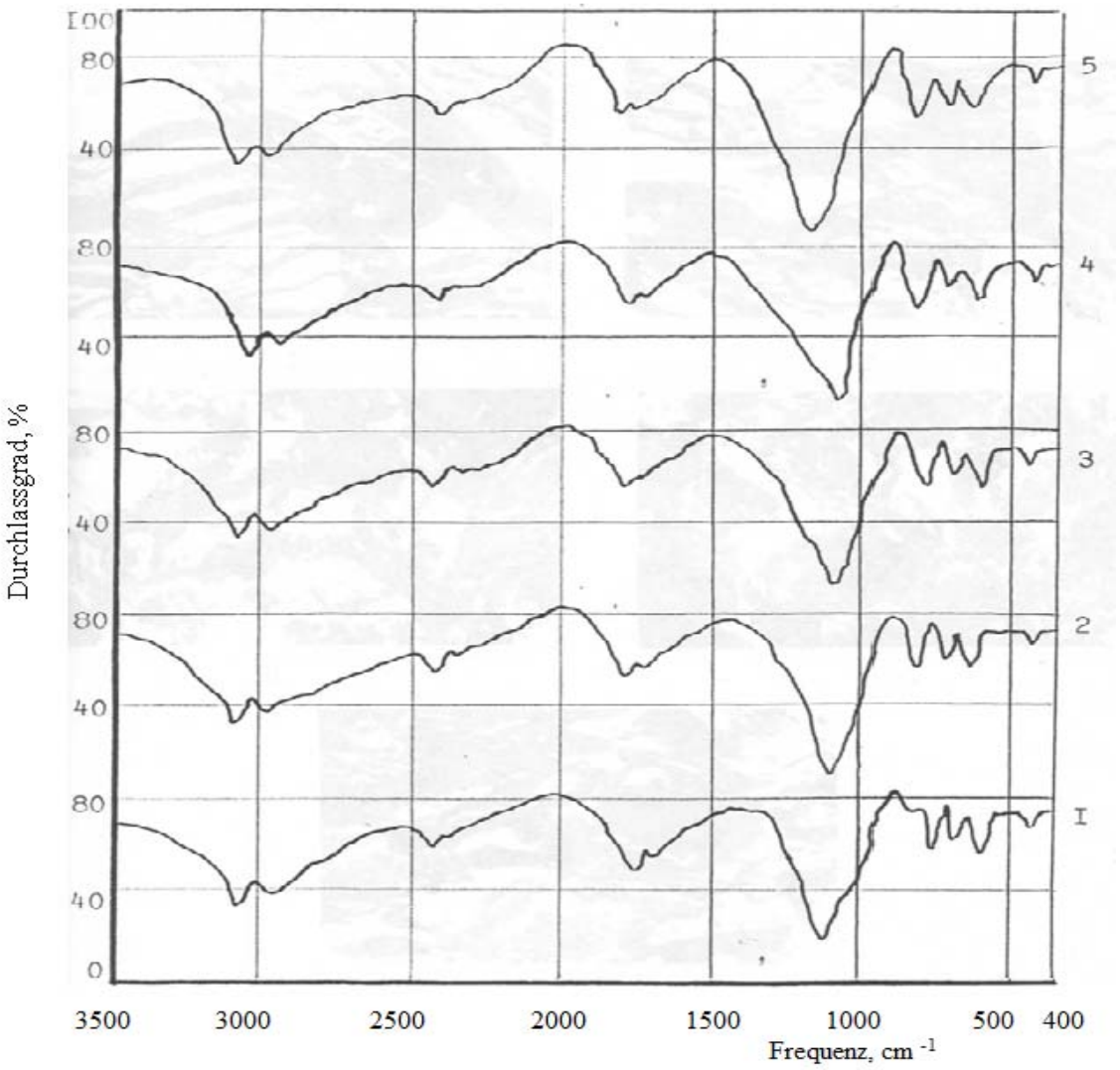


Abb. 3: IR-Spektren der polymeren Phosphogipsgemische

1- Kontrollmörtel; 2,3,4,5- Phosphogips, der mit der SFS, DFS, Stearinsäure und Sebazinsäure entsprechend aktiviert ist.

Die Eigenspannungen in den Mehrstoffgemischen mit den Diphyl-Oberflächenaktivstoffen können bei der Umwandlung einer Globularstruktur in eine fibrilläre Struktur vermindert werden. Die geometrische Form der fibrillären Strukturen, deren anisodiametrischen Abmessungen deutlich ausgeprägt sind, tragen zur Erhöhung ihrer Elastizität und zur dichteren Packung an der Füllstoffoberfläche bei. Die Bildung solcher übermolekularen Strukturen führt zur bedeutenden Eigenspannungsminderung in einem Mehrstoffgemisch bei der Erhaltung der hohen Adhäsions-und Festigkeitseigenschaften dieses Gemisches, das einen Füllstoff enthält.

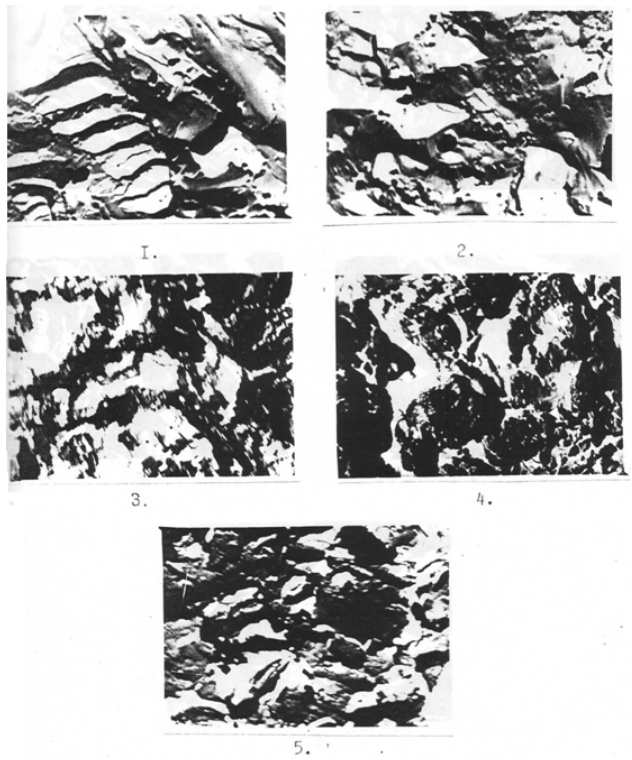


Abb. 4: Mikrostruktur des aktivierten Phosphogipses (Vergrößerung: x 1930)

1 - Kontrollmörtel; 2, 3, 4, 5 - Phosphogips, der mit der SFS, DFS, Stearinsäure und Sebazinsäure entsprechend aktiviert ist.

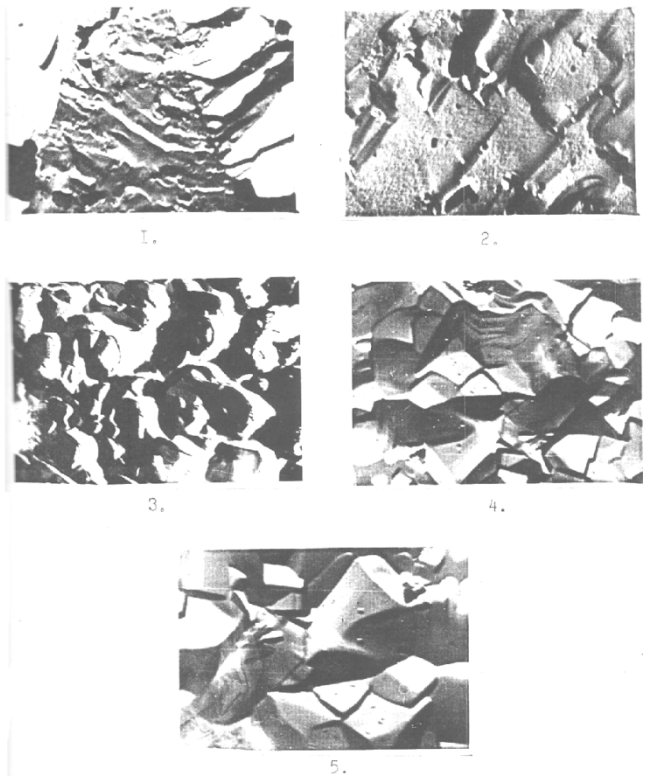


Abb. 5: Mikrostruktur des aktivierten Phosphogipses (Vergrößerung: x 3400)

1 - Kontrollmörtel; 2, 3, 4, 5 - Phosphogips, der mit der SFS, DFS, Stearinsäure und Sebazinsäure entsprechend aktiviert ist.

Die Thermoeffekte, die die Karbamidkompositionen mit dem aktivierten Phosphogips beeinflussen, wurden durch Differential-Thermoanalyse (DTA) bestimmt. In der Tab. 1 sind die Wärmebeständigkeits-und Masseverlustwerte von polymeren Phosphogipskompositionen dargestellt.

Tab. 1: Ergebnisse von Differential-Thermoanalysen von Karbamidkompositionen

Kompositionszusammensetzung	Temperatur des Zersetzungsbeginns	Masseverlust (%) bei der Temperatur (°C)				
		100	200	300	400	500
Kontrollkomposition	127	3,2	10,2	23,7	32,5	34,0
Komposition mit dem aktivierten Phosphogips:						
synthetisierte Fettsäure (SFS)	135	2,6	7,2	18,2	26,4	29,2
destillierte Fettsäure (DFS)	138	2,4	7,0	17,9	25,4	27,9
Stearinsäure	140	2,5	7,1	18,4	25,4	27,9
Sebazinsäure	36	2,5	7,2	18,2	26,3	28,2

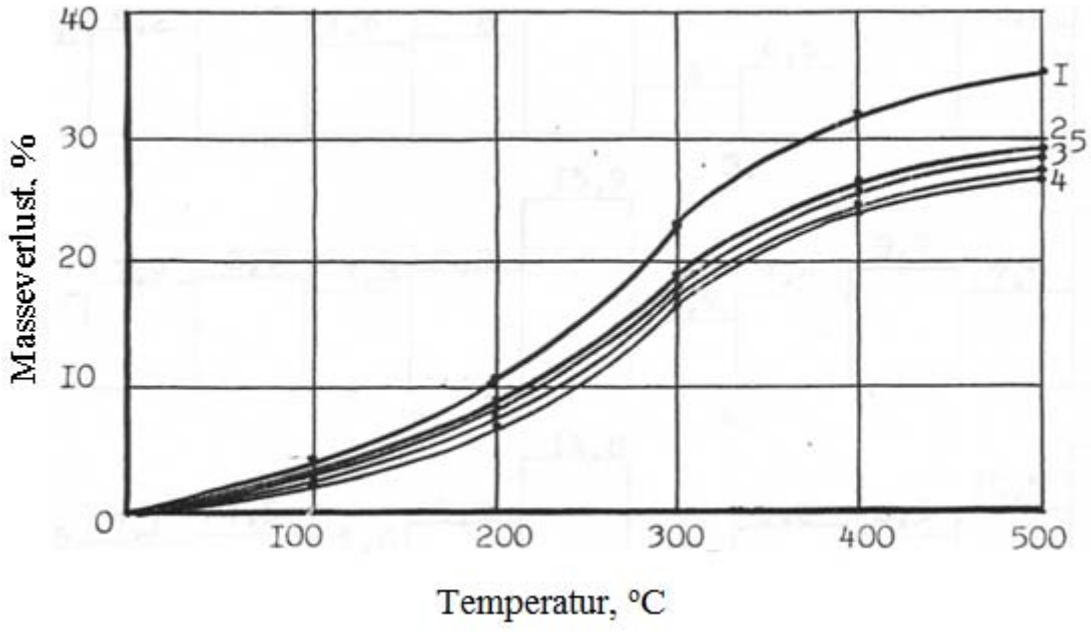


Abb. 6: Wärmebeständigkeit von polymeren Phosphogipsgemischen

1- Kontrollmörtel; 2,3,4,5- Phosphogips, der mit der SFS, DFS, Stearinsäure und Sebazinsäure entsprechend aktiviert ist.

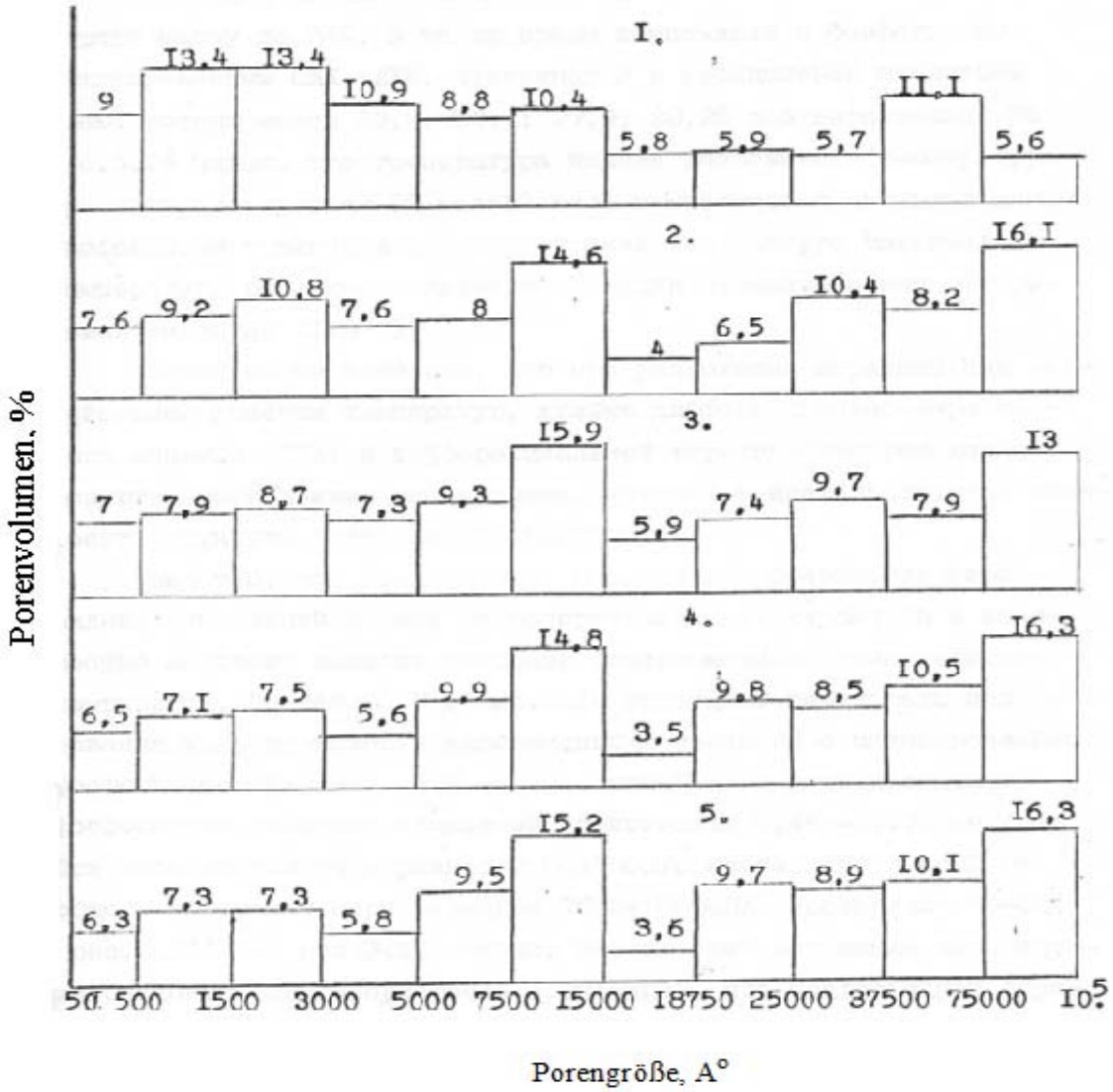


Abb. 7: Mikroporosität von Karbamidkompositionen mit dem aktivierten Phosphogips 1- Kontrollmörtel; 2, 3, 4, 5 - Phosphogips, der mit der SFS, DFS, Stearinsäure und Sebazinsäure entsprechend aktiviert ist.

Aus der Tab.1 folgt, dass der Masseverlust der erhärteten Karbamidkomposition mit dem nicht aktivierten Phosphogips bei der Erwärmung dieser Komposition bis zu 500° C 34% erreicht. Die Masseverluste der Kompositionen mit dem Phosphogips, der mit der synthetisierten Fettsäure (SFS), destillierten Fettsäure (DFS), Stearinsäure und Sebazunsäure aktiviert ist, betragen 29,2%; 27,4%; 27,9% und 28,2% entsprechend. Die Abb. 5 zeigt, dass die Temperatur des Zersetzungsbeginns (d. h. die Temperatur, bei der die Masseverluste 5% betragen) aller Kompositionen mit dem aktivierten Phosphogips in den Bereich der höheren Temperaturen verschoben ist. Die Kompositionen mit dem Phosphogips, der mit der Stearinsäure aktiviert ist, kennzeichnen sich durch höchste Zersetzungstemperatur (140°C).

Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Kennlinien der Differential-Thermoanalyse und Differential-Thermogravimetrie durch einige Spitzenwerte kennzeichnen, die davon zeugen, dass die erhärteten Karbamidkompositionen eine komplizierte Struktur haben. In der Tab. 2 und Abb.7 sind die Ergebnisse von Untersuchungen der Mikroporosität der Karbamidkompositionen mit dem aktivierten Phosphogips dargestellt.

Tab.2: Mikroporosität der Karbamidkompositionen mit dem aktivierten Phosphogips

Porenvolumen (cm^3/g)					Porengröße (Å)
	aktivierter Phosphogips				
	SFS	DFS	Stearinsäure	Sebazinsäure	
0,176	0,117	0,122	0,102	0,11	50-3 000
0,055	0,036	0,044	0,032	0,040	3 000-5 000
0,122	0,107	0,119	0,110	0,112	5 000-15 000
0,059	0,050	0,063	0,049	0,051	15 000-25 000
0,09	0,08	0,083	0,079	0,08	25 000-75 000
0,589	0,471	0,473	0,470	0,409	(50-100 000)

Aus der Tab. 2 folgt, dass die Gesamtporosität der Polymerkompositionen mit dem aktivierten Phosphogips 0,469-0,473 cm^3/g beträgt. Dabei betragen die 50-7 500A^o großen Poren 40-43% des Gesamtvolumens und die 7 500-100 000A^o großen Poren 58-62% des Gesamtvolumens (Abb.7). Aus der Abb. 7 kann man sehen, dass sich die Mikroporosität der Kompositionen beim Zusetzen eines aktivierten Füllstoffs verringert. Das bestätigt, dass die Diphyl-Oberflächenaktivstoffe die festen Chemoadsoptionsbindungen zwischen dem Phosphogips und einem Polymer bilden. Dadurch ist es möglich, die Kompositionen mit der erhöhten Festigkeit und chemischen Beständigkeit zu erzeugen.

Literaturverzeichnis

1. N.A. Samigow. Die Grundlagen der Modifizierung der Polymer-Karbamidbetone. Taschkent, Monographie, Fan wa Technologija, 2008, S. 279
2. T. J. Palerno, W.P. Posdnjakowa u. a. Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in der organischen und biologischen Chemie. Moskau, Proswestschenije, 1977, S. 172
3. G. Benker, W. Beter u. a. Organische Chemie. Praktische Übungen zur organischen Chemie. Bd. I, Mir, 1979, S. 454.

Verfasser:

Nigmatjon Abdurachimowitsch Samigow

Prof. Dr. –Ing. habil
Taschkenter Hochschule für Architektur und Bauwesen

Navoi Str. 13. 100011 Taschkent
Usbekistan

Irkin Mirkamilowitsch Mirkomolow
Dr. rer. techn.
Taschkenter Hochschule für Architektur und Bauwesen
Navoi Str. 13. 100011 Taschkent
Usbekistan

Abdulachad Turopowitsch Dshalilow
Dr. rer. techn., Prof.,

Hochschule für Chemietechnologien Taschkent,
Nawoi 32, 100011 Taschkent

V. Vinnichenko, T. Ivashchenko, N. Mokrenko

Energy Method for Process Sing Phosphogypsum in Building Products

Introduction

Phosphogypsum – a withdrawal of manufacture of phosphoric fertilizers. His humidity makes (25 – 40) %. Natural humidity of a plaster stone (5-8) %/2/.
In this connection, in comparison with manufacture astringent of natural raw materials the production technology of building materials and products from phosphogypsum is characterized by considerable power consumption on finished goods unit.
Thus, mass use phosphogypsum instead of a natural plaster stone restrains absence of economic and non-polluting technological processes of processing of this waste/1,2/.
Removal of water from phosphogypsum exercise out in two ways. The first way - mechanical dehydration in filters. The second – evaporation of water by means of thermal processing.

During mechanical removal the moisture from phosphogypsum is released to sewage water. To mechanical removal of water apply vacuum - and press filters. The filters are consumed by a significant amount of electric energy, and the water which has been wrung out from a material, is subject to disinfecting. In this connection, the new problem is created: neutralization of sewage/1,3-5/. Formation in a work cycle of sewage has collateral negative influence on environment and demands in addition building of treatment facilities.
At evaporation in dryers fuel is spent – thermal energy expense raises. Increase of the expense of burned fuel is accompanied by increase in emissions of greenhouse effect, such as carbonic gas and steams of water /1,4-5/.

Definition of a way of reception of samples
Influence of a way of formation of samples on durability is investigated at compression:
Samples are received in such ways:
- process casting without activation,
- process casting with activation,
- process pressing without activation,
- process pressing with activation.

Results of researches are presented on fig. 1

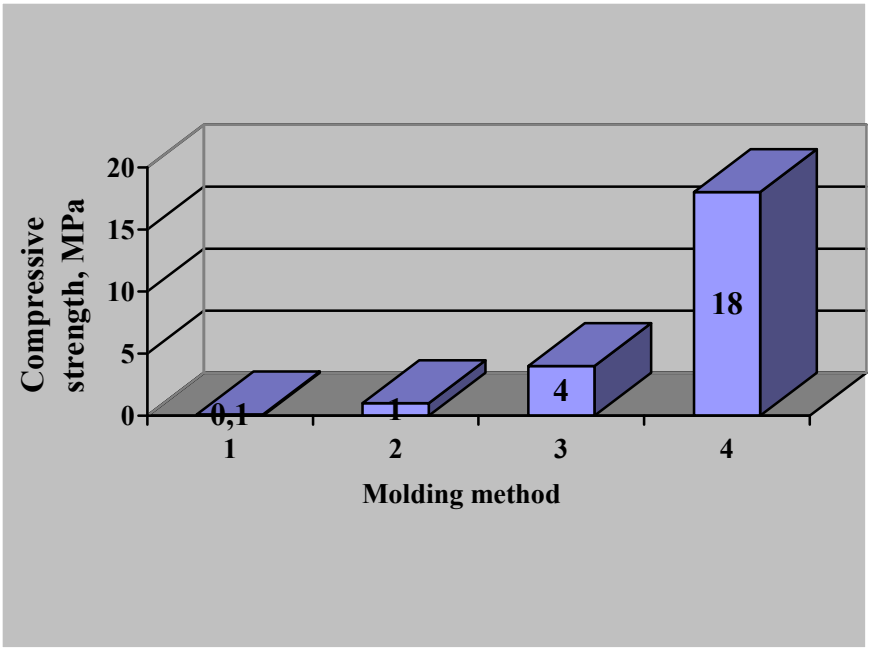


Fig. 1

Dependence of compressive strength after 7 days of hardening after forming

1 – molding without activation; 2 – molding with activation; 3 – pressing without activation; 4 – pressing with activation

Thus, influence of a way of formation of samples of building products on durability on compression is investigated:
at molding without activation - samples have typed durability 0,1 MPa;
at molding with activation – durability of samples has made 1,0 MPa;
at pressing without activation – 4,0 MPa;
at pressing with activation – 18,0 MPa.
It is shown that pressing gives the chance to increase durability by compression in 4 times in comparison with samples who are made by way of molding with activation, and simultaneous action of activation and pressing increases durability in 4 times. On the basis of the analysis of the received results in following experiments samples made at use simultaneously activation and pressing.

New technology

Essence of the developed technology (Fig. 2) consists that properties of semihydrate of sulfate of calcium are used.

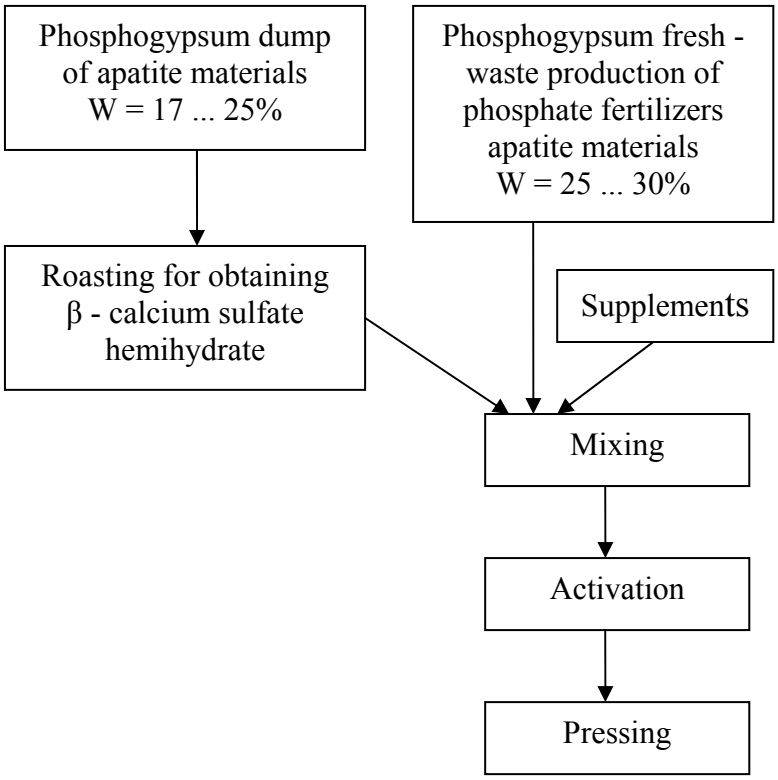


Fig. 2

Technology joint utilization of fresh and depleted phosphogypsum

It enters reaction with water with reception of a dihydrate of sulfate of calcium. As the water part contacts semihydrate of sulfate of calcium the general humidity of a mix decreases to 17 - 19 % and at pressing there is no withdrawal – a filtrate. Hence, there is no necessity for the subsequent neutralization of sewage.
Mix phosphogypsum fresh and semihydrate of sulfate of calcium (CSH), received from phosphogypsum dump, activate throughout 1 - 4 minutes. Then a mix direct to a press where form products by pressing.

Research of influence of mechanical activation on durability
Experimental researches by definition of influence of mechanical activation on durability phosphogypsum samples from fresh фосфогипса were carried out on the activator of design Kharkiv State Technical University of Civil Engineering and Architecture. Its difference from known designs is that material processing is carried out in a thick layer. Mechanical activation positively affects the strength of products /6-7/.
Apparently from the schedule (Fig. 3), use of mechanical activation for processing phosphogypsum in products allows to raise durability of ready samples in 3 times (in comparison with not activated).

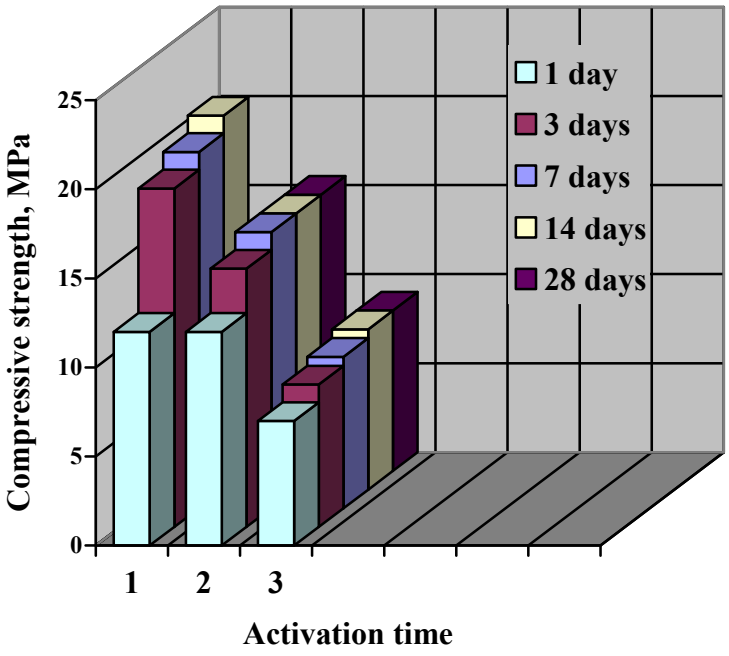


Fig. 3

Technology joint utilization of fresh and depleted phosphogypsum

1-activated within 20 s; 2 - activation in 40 s; 3 – base (non-activated phosphogypsum fresh)

Optimum time of activation makes 20 seconds.

Quantity of semihydrate of sulfate of the calcium, necessary for chemical removal of a moisture.
For definition of quantity of semihydrate of sulfate of calcium which is necessary for adding in technological fresh фосфогипс for moisture removal, we argue as follows. The water firm parity for toasted dumping of phosphogypsum „Dneprovsky factory of mineral fertilizers" (Dneprodzerzhinsk) from apatite raw materials makes of Joint-Stock Company sailings

$$\frac{W}{G} = 0{,}71 - 0{,}83 \qquad (1)$$

Where W – a quantity of water which add to semihydrate of sulfate of calcium at solution preparation, kg; G – quantity of semihydrate of sulfate of the calcium received by roasting phosphogypsum, kg.

In this case water is necessary be not to adding, as at manufacturing of concrete solutions, and to delete. A quantity of water which is necessary for removing define under the formula; water kg / kg phosphogypsum after water removal

$$q^{C}_{H2O} = \frac{W_n - W\kappa}{100 - W_n} \qquad (2)$$

Where Wn – initial humidity fresh phosphogypsum %, Wк – humidity phosphogypsum after chemical removal of a moisture of %.

In conditions of production this size is more expedient for connecting with productivity of process, to be exact the concrete car in which there is a chemical linkage of water, water kg / hour

$$B = q^{C}_{H2O} \cdot P \qquad (3)$$

Where P – productivity of the activator on phosphogypsum with humidity which remains in it after chemical removal of a moisture, kg / with,

Having substituted in (3) value (2) we receive a quantity of water which is necessary for removing in the chemical way from phosphogypsum fresh phosphoritic, water kg / hour

$$B = \frac{Wn - W\kappa}{100 - Wn} \cdot P \qquad (4)$$

Having substituted (4) in (1) and having spent transformations, we receive quantity of necessary semihydrate of sulfate of calcium for chemical removal of a moisture from phosphogypsum:

$$CSH = (1{,}2 - 1{,}4) \cdot \frac{P \cdot (Wn - W\kappa)}{100 - Wn} \qquad (5)$$

Thus, the formula with which help it is possible to define is received, how many it is necessary to add to fresh phosphogypsum semihydrate of sulfate of calcium for chemical linkage of an excessive moisture.

Indicators of offered technology

Fuel consumption. Comparative indicators on fuel consumption on thermal processing phosphogypsum (tab. 1) are more low resulted. At table drawing up following assumptions have been accepted: initial humidity fresh phosphogypsum - 35 %, are mechanically removed on technology "Dzhiulini" - 15 % of a moisture, on offered technology the same quantity of a moisture are removed in the chemical way. For comparison indicators of work of technology of Dzhiulini-KNAUF established in Voskresensk of Moscow Region /5/are used.

Table 1 - Indicators fuel consumption on recycling phosphogypsum

Technology of recycling	Fuel consumption on drying phosphogypsum, kg at t/t CSH	Fuel consumption on formation CSH, kg at t/t CSH	The total fuel consumption, kg at т/т CSH	Quantity CSH in 1 t product, %	Fuel consumption on 1 t product, kg at t/t a product
Dzhiulini	50	123,7	173,7	100	173,7
The offered	50	30	80,0	10	8,0

As appears from the data resulted in the table, the technology differs low expenses of fuel resources. So, the general expense of conditional fuel on finished goods ton on known technology makes 173,7 kg, and the offered technology is characterized by the expense of conditional fuel of 8,0 kg that in 21 times more low.

Sewage according to Т.М.Матвеевой, Т.И.Карху, Н.Б.Антоничева, В.А.Терехова /5/expenses for recycling of 1 ton of drains of a technological line on processing фосфогипса in knitting in Voskresensk on "Minudobrenija" make in money terms the sum, about equal to cost of manufacture of 1 ton of the knitting. Quantity of sewage on 1 ton knitting - nearby 2,5 т. Differently, expenses for recycling of sewage on technology of firm " Dzhiulini -Ryfea" exceed in 2,5 times of an expense for manufacture of the knitting.
In technology of recycling offered by us phosphogypsum sewage is absent, as in a technological line there is no operation of mechanical removal of a moisture from phosphogypsum.

Emissions of harmful gases in connection with toughening of requirements to environment protection, and also the imperative need of decrease in formation of these emissions in chemical technologies has appeared payment introduction in the countries of Europe for emissions of polluting gaseous substances above permitted standard in atmosphere.
Quantity of sewage and exit of gases from fuel burning in tons on 1 ton of finished goods it is presented to tab. 2.

Table 2 - Comparative indicators of an exit of gases at processing phosphogypsum

The name technologies	Specific exit, t/t a product			
	The waste waters	Departing gases		
		In total	Including	
			CO_2	H_2O
Dzhiulini - KNAUF	2,5	4,65	0,24	0,810
The offered	0	0,208	0,01	0,028

Comparison of parameters shows that the total of the gases which are thrown out in atmosphere, decreases more than in 20 times, reduction emissions of greenhouse effect makes: - carbonic gas in 24 times, water steams – in 28 times.

Resource Saving. By manufacture of products on the basis of fresh phosphogypsum and phosphogypsum knitting, received of dump phosphogypsum, more than 95 % of structures of products are presented by a by-product of the chemical industry – phosphogypsum fresh and phosphogypsum dump.

Conclusions:

- The new technology, allowing to carry out joint recycling fresh and dumping phosphogypsum is offered;
- It is shown that the offered technology is power saving up as the expense of thermal energy on finished goods unit decreases roughly more than in 20 times in comparison with technology of firm «Dzhiulini - KNAUF » which is introduced in Voskresensk Moscow Region;
- It is shown that the offered technology is non-polluting, since
Emissions of polluting gaseous substances in atmosphere decrease more than in 20 times;
- The new technology is characterized by total absence of sewage;
- The offered technology allows receiving building products of standard quality, on the simplified technology, without environmental contamination by sewage, with smaller emission of gaseous polluting substances in atmosphere and the lowered expense of power resources

Literature

/1/ Винниченко В.И., Крайнов И.П., Иващенко Т.Г., Филин В.Н., Лисин Д.В., Жегусь Ю.Н.: Технология переработки фосфогипса в гипсовые вяжущие Научно-производственный журнал Экология и промышленность - 2 2009. – стр. 66-70

/2/ Ахмедов М.А., Атакузиев Т.А.: Фосфогипс. Исследование и применение. Ташкент: ФАН. 1980 - стр.7

/3/ Матвеева Т.М., Кархy Т.Н., Антоничева Н.Б., Терехов В.А.: Исследование вторичных вод производства высокопрочного вяжущего из фосфогипса. - Сборник трудов ВНИИстром - 52(80), М. 1984 - стр.

/4/ Дворкин Л.И., Дворкин О.Л.: «СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ». - Учебно-справочное пособие Режим доступа: http://www.bibliotekar.ru/spravochnik-110-stroitelnye-materialy/21.htm

/5/ Дворкин Л.И., Мироненко А.В., Полищук-Герасимчук Т.О.: Новые технологии фосфогипсового вяжущего из отвального фосфогипса [электронный ресурс] Режим доступа : www.nuwm.rv.ua/metods.-2008

/6/ La influencia de aditivos en los hábitos de cristalizacion del hemihidrato-alfa-sulfato de calico-Resulatdos experimentales y simulaciones moleculares // Zement-Kalk-Gips, - 2003, № 10.- V56. – P. 62-68.

/7/ Oetzel M., Heger G., Koslovski T. Einfluss von Umgebungsfeuchte und Temperatur auf die Phasenumwandlunden in System CaSO4 -H2O // Zement-Kalk-Gips, 2000, № 6. – V. 53 - P. 354-361.

Authors:

Professor, doctor of technical sciences Varvara Vinnichenko; Kharkov State Technical University of Construction and Architecture, Dept. of mechanization of construction processes; Sumska street 40 61002	Director LLC «Ecology – Dnepr» Taras Ivashchenko; Ukraine Dneprodzerzhinskt	Assistant, Natalia Mokrenko Kharkov, Kharkiv State Technical University of Construction and Architecture, Dept. of mechanization of construction processes; Sumska street 40 61002

N.H. Talipow, S..A. Rawschanow, D.N. Talipow, R. Paisijew, K.M. Achmedow

Die Technologie der Herstellung von leichten Gipsbindemitteln auf Basis des chemisch gefällten Kalziumsulfat-Doppelhydrats

Einführung

Zurzeit ist die Baustoffindustrie auf die Schaffung von Baustoffen orientiert, die zur Verringerung der Metall- und Arbeitsaufwände sowie zur Baukostensenkung und Erhöhung ihrer bautechnischen Eigenschaften beitragen. Unter diesen Baustoffen sind die Baustoffe auf Basis sulfathaltiger Mineralrohstoffe und Industrieabfälle von hoher Bedeutung. Sie kennzeichnen sich durch gute Feuerfestigkeit, Gesundheitsunschädlichkeit und breiten Anwendungsbereich. Die chemischen Betriebe für Produktion von Mineraldüngemitteln produzieren auch die Magnesiumverbindungen aus Dolomit. Bei der Produktion von Magnesiumverbindungen aus Dolomit fällt das chemisch gefällte Kalziumsulfat-Doppelhydrat als Nebenprodukt an (4t Kalziumsulfat-Doppelhydrat je 1t Magnesiumverbindung). Die Wärmebehandlung des chemisch gefällten Kalziumsulfat-Doppelhydrats, das bei der Produktion von Magnesiumsalzen aus Dolomit anfällt, trägt zur Herstellung von leichten Gipsbindemitteln bei.

Rohstoffe und Untersuchungsmethoden

Bei der Herstellung von leichten Gipsbindemitteln wurde das chemisch gefällte Kalziumsulfat-Doppelhydrat, das bei der Produktion von Magnesiumsalzen aus Dolomit anfällt, als Rohstoff eingesetzt. Die chemische Zusammensetzung des chemisch gefällten Kalziumsulfat-Doppelhydrats ist in der Tab.1 dargestellt. Die Röntgenphasenanalyse und Differential-Thermoanalyse (DTA) zeigen, dass die chemische Zusammensetzung und Phasenzusammensetzung des chemisch gefällten Kalziumsulfat-Doppelhydrats, das bei der Produktion von Magnesiumsalzen aus Dolomit anfällt, relativ konstant sind. Dabei stellt das chemisch gefällte Kalziumsulfat-Doppelhydrat hauptsächlich das Gips-Doppelhydrat mit den Beimischungen von Kalzium-und Magnesiumnitraten vor. Die berechnete Menge von Gips-Doppelhydrat beträgt 85-90%. Die Röntgenphasenanalyse von chemisch gefälltem Gips zeugt davon, dass das Gips-Doppelhydrat seine vorwiegende Hauptphase ist. Vom Vorhandensein von Gips-Doppelhydrat zeugen die kennzeichnenden Spitzenwerte am Diffraktogramm (d=0.734; 0.426; 0.377; 0.300; 0.284; 0.265; 0.219; 0.189; 0.179 nm). Am Diffraktogramm gibt es auch „schwache“ Kurven (d = 0,265; 0,207nm), die für Kalzium-und Magnesiumnitrate kennzeichnend sind. Die physikalisch-mechanischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der leichten Gipsbindemittel wurden nach der Methodik [1] untersucht. Die Dehydratation des chemisch gefällten Gipses wurde in einem Labor-Kochrührkessel untersucht. Als Brennrohstoff diente das Erdgas.

Im Ergebnis der durchgeführten physikalisch-chemischen Untersuchungen ist es festgestellt, dass der chemisch gefällte Gips vom Standpunkt des Gehalts an

Kalziumsulfat-Doppelhydrat aus laut Standard als Gipsrohstoff (erster und zweiter Wahl) für Produktion von Baugipsbindern betrachtet werden kann.

Tab.1: Chemische Zusammensetzung des gefällten Kalziumsulfat-Doppelhydrats

Probe, №	Anteil, M.-%									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O+K_2O	P_2O_5	SO_3	H_2O bei 60^0C	H_2O bei 360^0C
№ 1	0,20	0,10	0,06	3,80	21,31	0,10	0,05	38,37	4,20	31,79
№ 2	0,10	0,10	0,07	4,03	28,10	0,16	0,05	43,22	6,44	17,73

Untersuchungsergebnisse und Ergebnisbesprechung

Der Einfluss der technologischen Parameter der Dehydratation des Kalziumsulfat-Doppelhydrats auf die Phasenzusammensetzung und auf mechanische Eigenschaften des β- Kalziumsulfat-Doppelhydrats wurde durch physikalisch-chemische und physikalisch-mechanische Analysen untersucht. An der DTA-Kurve des zu untersuchenden Gipses (chemisch gefälltes Kalziumsulfat-Doppelhydrat) wird ein endothermer Effekt bei 70, 134 и 164 ^{0}C (Probe №1), und bei 70; 130 и 158 ^{0}C (Probe №2) beobachtet. Das zeugt von der Senkung der Dehydratationstemperatur im Vergleich zu reinem Gips (Naturgipsstein). Die Dehydratation des chemisch gefällten Kalziumsulfat-Doppelhydrats ist mit dem Masseverlust verbunden, der bis zu 19,5% erreichen kann. Der Prozess der Dehydratation des chemisch gefällten Gipses wurde bei den Temperaturen von 130; 140; 150; и 160^0C untersucht. Die Phasenzusammensetzungsänderung während der Dehydratation wurde in Abständen von 30min bestimmt. Die Proben wurden jede 30min entnommen, und der Gehalt an Doppelhydrat, Halbhydrat und Anhydrit wurde bestimmt. Die durchgeführten Untersuchungen der Phasenzusammensetzung während der Dehydratation zeigen, dass sich die nicht gebundene Feuchte bei der Temperatur von 60 - 70^0C abscheidet. Bei der Temperatur von 85 – 100^0C beginnt der Gefügeabbau des Kalziumsulfat-Doppelhydrats mit der Bildung des Kalziumsulfat-Halbhydrats. Die vollständige Bildung des Kalziumsulfat-Halbhydrats geschieht bei der Temperatur von 150 - 160^0C im Laufe von 100 - 120min. Je nach der Wärmebehandlungstemperatur und –dauer und anderen Bedingungen der Wärmebehandlung des Kalziumsulfat-Doppelhydrats bilden sich die Bindemittel, die sich durch verschiedene Modifikationen kennzeichnen [4]. Bei der Wärmebehandlung verliert das Kalziumsulfat-Doppelhydrat sein Kristallisationswasser teilweise oder vollständig. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die Entwässerung des chemisch gefällten Kalziumsulfat-Doppelhydrats schon bei der Temperatur von 85-100^0C beginnt. Jedoch verläuft der Entwässerungsprozess sehr langsam. Es ist festgestellt, dass der Dehydratationsprozess in den axialen Richtungen der Kristalle des Kalziumsulfat-Doppelhydrats ($CaSO_4 * 2H_2O$) ungleichmäßig

verläuft. Die höchste Entwässerungsgeschwindigkeit wird in der Zone der Wasserschichten im Gitter des Kalziumsulfat-Doppelhydrats ($CaSO_4 * 2H_2O$) beobachtet. Die Ergebnisse von Laboruntersuchungen zeugen davon, dass das feingemahlene chemisch gefällte Kalziumsulfat-Doppelhydrat bei der Temperatut von 120-150^{0}C relativ schnell zu β- Kalziumsulfat-Halbhydrat umgewandelt wird. Dabei scheidet sich die Feuchte (1,5 H_2O) als Wasserdampf ab [4]. Diese Umwandlung wird von Wärmeaufnahme (23 kcal je 1kg Kalziumsulfat-Doppelhydrat) begleitet. Das bedeutet, dass es notwendig ist, im Wärmebehandlungsprozess das Ausgangsmaterial bis zur Dehydratationstemperatur zu erwärmen, bis das Doppelhydrat zu Halbhydrat vollständig umgewandelt wird. Je nach den Bedingungen, unter denen die Reaktion verläuft, können die Dehydratationsprodukte des chemisch gefällten Kalziumsulfat-Doppelhydrats die verschiedenen Modifikationen vorstellen, die sich voneinander durch spezifisches Gewicht, Kristallgröße und-form, Hydratationswärme, Wärmeaufnahmefähigkeit und optische Eigenschaften unterscheiden. Vor der Untersuchung des Einflusses der technologischen Parameter auf die Bildung des β-Kalziumsulfat-Halbhydrats (β - $CaSO_4$ x 0,5 H_2O) wurde das chemisch gefällte Kalziumsulfat-Doppelhydrat getrocknet und in einer Labor-Kugelmühle gemahlen. Die Wärmebehandlung des chemisch gefällten Kalziumsulfat-Doppelhydrats (Gipses) wurde in einem Laborkochkessel bei der Temperatur von 130; 140; 150 и 160^{0}C im Laufe von 120min durchgeführt. Nach dem Abschluss des Dehydratationsprozesses wurden die dehydratisierten Materialien gekühlt und fein gemahlen. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der wärmebehandelten Materialien wurden nach GOST 23789 – 79 „Gipsbindemittel, Untersuchungsmethoden“ untersucht. Die Ergebnisse der physikalisch-mechanischen Untersuchungen sind in der Tab.2 angeführt. Aus der Tab.2 folgt, dass die hergestellten Bindemittel der Marke Г-5 entsprechen. Nach 28 Tagen beträgt die Festigkeit der Prüfkörper $7 \div 8$ MPa.

Tab.2: Physikalisch-mechanische Eigenschaften des Kalziumsulfat-Halbhydrats, das aus dem chemisch gefällten Gips hergestellt ist

№	Wärmebehandlungstemperatur, ^{0}C	Normaldichte, %	Abbindezeit, min		Druckfestigkeit (MPa) nach:			
			Anfang	Ende	2 Std.	1 Tag	7 Tagen	28 Tagen
1	130	68	4	6	4,2	4	4,8	6,9
2	140	64	5	7	4,3	4,4	4,8	7,6
3	150	64	5	8	4,3	5,2	5,6	8,0
4	160	62	8	12	4,7	4,9	5,8	8,0
5	170	60	8	13	4,7	4,9	5,9	7,9

Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass es notwendig ist, den feingemahlenen chemisch gefällten Gips durch Wärmebehandlung in den Kochkesseln bei der

Temperatur von 150-160^{0}C zu hydratisieren, um aus dem chemisch gefällten Kalziumsulfat-Doppelhydrat die Bindemittel herzustellen, die nach ihren physikalisch-mechanischen Eigenschaften den Gipsbindemitteln Г-5 entsprechen. Es ist festgestellt, dass falls der chemisch gefällte Gips mehr als 90% des Kalziumsulfat-Doppelhydrats enthält, kann das leichte β- Kalziumsulfat-Halbhydrat (β- $CaSO_4$ x $0{,}5H_2O$) von hoher Qualität hergestellt werden. Es ist auch festgestellt, dass der Dehydratationsgrad des chemisch gefällten Kalziumsulfat-Doppelhydrats vom $CaSO_4$ x $2H_2O$-Gehalt sowie von der Feuchtigkeit und Mahlfeinheit des Ausgangsmaterials abhängig ist.

Literaturverzeichnis

1. S.S. Negmatow, T.A. Atakusijew, N.H. Talipow. Die fortschrittlichen Technologien der Verarbeitung von sekundären Rohstoffen und Industrieabfällen und Anwendung dieser Technologien bei der Schaffung von Mehrkomponentenstoffen für verschiedene Verwendungszwecke// Zeitschrift „Mehrkomponentenstoffe“, 2003, №4, S.7-11
2. N.H. Talipow. Verbesserung der Eigenschaften von Mehrkomponentenbaustoffen auf Basis der Gipsbindemittel// Zeitschrift „Mehrkomponentenstoffe“, 2004, №1, S. 47-49
3. J.M. Butt. Praktische Übungen zur chemischen Technologie der Bindemittel, M., Hochschule, 1973, S. 502
4. N.H. Talipow. Der Mechanismus und die Kinetik der Phosphogipsdehydratation und Phosphogipsherstellung// Zeitschrift „Mehrkomponentenstoffe“, 2005, №4, S. 16-18

Nigmatulla Talipow
Dr. rer techn., Laborleiter,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Dilmurod Nigmatullajewitsch Talipow,
Wissenschaftler,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Kodirchon Achmedow,
Bewerber,
Direktor,
GmbH „Zementrohstoffe“,
Stifter des Gipswerkes Schorsuw,
Gebiet Fergana, Siedlung Schorsuw

Sochidshon Alkarbojewitsch Rawschanow,
Forscher-Praktikant,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Rustam Paisijew,
Wissenschaftler,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

A.A. Shonusokow, D. N. Talipow, A. Mussurmonkulow, T.A. Atakusijew, S. S. Negmatow, B. J. Rusijewa

Die Untersuchung der Kinetik der Strukturbildung in den polymeren Gipsgemischen

Einführung

Zurzeit sind die Putz-und Spachtelgemische für inneren Ausbau weit verbreitet. Diese Gemische werden hauptsächlich auf Basis eines Gipsbindemittels hergestellt [1,2]. Die Gipsputze haben eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, schnelle Festigkeitsentwicklung und kurze Austrocknungszeit. Sie sind fähig, eine optimale Luftfeuchtigkeit im Raum zu halten. Die Gipsputzgemische kennzeichnen sich durch fast volles Schrumpfungsfehlen, und infolgedessen haben sie eine hohe Rissfestigkeit und gute Adhäsionskraft.

Rohstoffe und Untersuchungsmethoden

Als Bindemittel wurde das β- Kalziumsulfat-Halbhydrat Г-6 verwendet, das aus dem Gipsstein (Gipssteigrube Karnabek, Gebiet Samarkand) hergestellt war. Die Haupteigenschaften des verwendeten β- Kalziumsulfat-Halbhydrats: *Mahlfeinheit*: Siebrückstand- 01% (Sieb № 02); *Abbindebeginn*: 9min, *Abbindeende*: 13min, *Weißgrad*: 94-95%.

Als Füllstoff wurden der Mikrokalzit (Abfallprodukt, das bei der Verarbeitung des Marmormehls anfällt) und der hydraulische Kalk (Mahlfeinheit: 0,1mm) verwendet. Als Mineralzusätze enthielten die Putz-und Spachtelgemische auf Gipsbasis den hydraulischen Kalk und das Kalkmehl. Der hydraulische Kalk wurde zugesetzt, um die Plastizität zu verbessern und die Raumänderung während der Härtung zu verringern, und das Kalkmehl wurde zugesetzt, um die erforderliche Packungsdichte und die entsprechende Kornzusammensetzung eines Füllstoffs zu schaffen. Daneben wurden die modifizierten Zelluloseester (u. z. Culminal, Viskosität: 33 000-45 000 mPa·s) zugesetzt, um den Wasserbedarf bei der Erhaltung der erforderlichen Beweglichkeit der Gipsgemische, die das Anmachwasser enthalten, zu verringern. Dank seiner Wasserhaftfähigkeit trägt das Culminal zur Verringerung der Wasseradsorption bei. Gleichzeitig erhöht das Culminal den Gleitwiderstand bei der Bearbeitung der vertikalen Oberflächen. Um den obererwähnten Gemischen hohe mechanische Eigenschaften und hohe Haftfestigkeit zu verleihen, wurde auch das Vinylazetat-Kopolymer (Axylat, Oberflächenaktivstoff 22) diesen Gemischen zugesetzt. Der Prozess der Strukturbildung im Gipsgemisch wurde durch Verwendung der Zitronensäure geregelt. Die Rohstoffqualität wurde nach entsprechenden Normenvorschriften bestimmt. Die Hydratationsvorgänge und Prozesse der Strukturbildung im Gipsbindemittel in Anwesenheit von chemischen Zusätzen wurden durch Röntgenphasenanalyse und Differential-Thermoanalyse untersucht [3]. Die

obenerwähnten Untersuchungen der geschaffenen Gipsgemische, die die chemischen Zusätze enthalten, zeugen davon, dass diese Gemische die Dreikomponentenzusätze vorstellen.

Untersuchungsergebnisse und Ergebnisbesprechung

Der innere Ausbau der Wände und Zimmerdecken mit den Putz-und Spachtelmörteln auf Basis der trockenen Gipsbindemittel, die die chemischen Zusätze enthalten, kann an der Oberfläche verschiedener Wandbaustoffe in den Räumen durchgeführt werden, wo die Luftfeuchte nicht höher als 65% ist. In diesem Zusammenhang wurde die besondere Aufmerksamkeit der Untersuchung der Strukturbildung und Haftfestigkeit der erhärteten Gipsmörtel gewidmet.

Die Untersuchung der Kinetik der Strukturbildung in den Gipsbindemitteln und Gipsgemischen zeigt, dass die chemischen Zusätze die Prozesse der Strukturbildung in den Gemischen bedeutend verzögern [4]. Die Abreißversuche der polymeren Gipsgemische und eines Kontrollgipsmörtels zeigen, dass die geschaffenen Gemische eine höhere Haftfestigkeit im Vergleich zum Kontrollgipsmörtel haben. Es ist festgestellt, dass die geschaffenen erhärteten Gemische, die die obenerwähnten Zusätze enthalten, nach 28 Tagen die Haftfestigkeit von 0,45-0,50 MPa haben. Diese Haftfestigkeit ist im Vergleich zur Haftfestigkeit der Kontrollmörtel um 40-45% höher. Die durchgeführten Laboruntersuchungen der Fließeigenschaften der geschaffenen Gemische zeugen davon, dass sich die Bindefestigkeit zwischen dem Mörtel und der Unterlage beim Zusetzen des Axilats (Oberflächenaktivstoff 22) in der Menge von 2% der Gipsmischungsmasse um das 1,5-2,0fache erhöht, während das Zusetzen des Zelluloseesters, der eine Wasserhaftfähigkeit hat, zur Erhöhung des Gleitwiderstandes bei der Bearbeitung der vertikalen Oberflächen beiträgt. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der geschaffenen trockenen Baugemische auf Basis eines Gipsbindemittels, die einen Mineralfüllstoff und chemische Zusätze enthalten, sind in der Tab. 1 angeführt.

Aus der Tab. 1 folgt, dass das Zusetzen der chemischen Zusätze dem Gipsgemisch zur Verringerung des Wassergipsverhältnisses, Erhöhung der Dichte und Festigkeit des erhärteten Gipssteines führt. Dabei erhöht sich die Erhärtungszeit des Gipsgemisches bis zu 120min. Die Untersuchung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften der geschaffenen polymeren Gipsgemische zeigt, dass sich die geschaffenen Mehrkomponenten-Gipsmörtel durch hohe Plastizität, gute Wasserhaftfähigkeit, erhöhte Adhäsionskraft und Elastizität kennzeichnen. Dabei können diese Gemische an die Beton-und Ziegeloberflächen leicht aufgetragen werden. Nach der Austrocknung gibt es an der Putzschichtoberfläche keine Schrumpfrisse, und die Oberfläche kann leicht geschliffen werden.

Tab.1: Physikalisch-mechanische Eigenschaften der geschaffenen Gemische

Eigenschaft	Spachtelgemisch	Putzgemisch
Trockengemisch		
Farbe	weiß	weiß
Feuchtigkeit, %	nicht mehr als 0,2	nicht mehr als 0,2
Mahlfeinheit, % (Siebrückstand, Sieb № 02)	0,1	0,5
Gemisch, das mit Wasser angemacht ist		
äußerliche Beschaffenheit		
Beweglichkeit, cm	8-9	8-10
Verarbeitbarkeit	für den Spachtel zieht sich nicht	
Austrocknungszeit bei der Temperatur von $(20 \pm 5)^0$C, Std.	2	3
Haftfestigkeit mit der Oberfläche nach 28 Std., MPa	0,45	0,50

Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, durch Verwendung der chemischen Zusätze bei der Produktion von trockenen Baugemischen auf Basis der Gipsbindemittel die Kinetik der Strukturbildung in den polymeren Gipsgemischen zu regeln. Geschaffen sind die Zusammensetzungen der trockenen Baugemische auf Basis der Gipsbindemittel und chemischen Zusätze für Herstellung von Putz-und Spachtelmörteln, die sich durch lange Verarbeitbarkeitszeit und erhöhte Adhäsionskraft kennzeichnen und sowohl manuell als auch mechanisch aufgetragen werden können.

Literaturverzeichnis

1. J.G. Mestscherjakow. Industrielle Gips-Nebenprodukte und die Verwendung dieser Produkte bei der Baustoffproduktion.- L. 1982. S. 134
2. W.W. Iwanitski. Die Eigenschaften der Produkte der Wärmebehandlung verschiedener Gipsrohrohstoffstoffarten// Baustoffe 1985, №4. S. 26-28.
3. W.S. Gorschkow, W.W. Timaschew, W.G. Saweljew. Physikalisch-chemische Analyse von Bindemitteln. M. Hochschule, 1981. S. 330
4. N.H. Talipow. Die Verbesserung der Eigenschaften der Mehrkomponentenbaustoffe auf Basis der Gipsbindemittel// Zeitschrift „Mehrkomponentenbaustoffe“, 2004, №1, S.47-49.

Dilmurod Nigmatullajewitsch Talipow,
Wissenschaftler,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Anwar Abdimurodowitsch Shonusokow,
Bewerber,
Geschäftsstelle des Ministeriums für Hochbildung,
Tschimbai 2; 96, 100 095 Taschkent

Timur Asimowitsch Atakusijew,
Dr. rer. techn., Prof.,
Hochschule für Chemietechnologien Taschkent,
Nawoi 32, 100011 Taschkent

Sobjibshon Sodikowitsch Negnatow
Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Republik Usbekistan,
Betriebsleiter,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Abdugany Musurmonkulov,
Ph. D. (Eng)
„Aseismic Construction“ Scientitic Produktion Center
17 A. Niyasov St, 100 095 Tashkent

Barno Juldaschewna Rusijewa,
Wissenschaftler,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet“ der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

N.H. Talipow, A.A. Shonukosow, S.S. Negmatow, U.O. Nasarow

Die Eigenschaften des hochfesten α- Kalziumsulfat -Doppelhydrats , das in Gegenwart von gebranntem Dolomit hergestellt ist

Einführung

Viele Wissenschaftler sowohl in der Republik als auch im Ausland beschäftigen sich mit dem Problem der Verarbeitung von sulfathaltigen Abfällen (Phosphogips), die beim Betrieb der Chemiewerke für Produktion von Phosphatdüngern anfallen [1,2]. Das Studium der vorhandenen Angaben zu diesem Thema zeigt, dass das Problem der Phosphogipsverarbeitung zu hochfesten Mehrkomponenten-Gipsstoffen noch nicht vollständig gelöst ist. Das betrifft insbesondere die Republik Usbekistan, die einen Bedarf an großen Mengen von Gipsbindemitteln hat, die in der Bauindustrie zur Herstellung von verschiedenen Bauteilen und Ausstattungsbaustoffen eingesetzt werden.

Die Entwicklung eines wirkungsvollen Verfahrens der Verarbeitung von sulfathaltigen Abfällen (Phosphogips) zu hochfesten Mehrkomponenten-Gipsstoffen wird zur Einsparung von natürlichen Ressourcen bei gleichzeitiger Lösung der ökologischen Probleme, Baukostensenkung, rhythmischen Bauausführung sowohl in Usbekistan als auch in anderen Grenzländern beitragen.

Rohstoffe und Untersuchungsdurchführung

Das hochfeste α - Kalziumsulfat-Halbhydrat wurde auf Basis des sandhaltigen Phosphogipses (Abfallprodukt eines Extaktionsphosphorsäure) und des gebrannten Dolomits hergestellt. Im Laufe der Neutralisation wurde auch das Kalziumsulfat-Halbhydrat (5%) dem Gemisch zugesetzt. Während der Brikettierung verläuft der Prozess der Wechselwirkung des Kalziumsulfat-Halbhydrats und der Feuchte des Ausgangsphosphogipses, und das trägt zur Herstellung von dichten Briketten bei der Formung durch Pressen bei. Zur Neutralisation des sauren Phosphogipses wurde der gebrannte Dolomit eingesetzt. Die geformten Brikette wurden in einen Laborautoklav gelegt. Der Dehydratationsprozess des neutralisierten sulfathaltigen Gemisches wurde in den Autoklaven unter Temperatur von 118-125^{0}C in Gegenwart von Sattdampf untersucht. Die Rohstoffe und Produkte der hydrothermalen Behandlung wurden durch chemische Analyse, Lichtmikroskopie, Differential-Thermoanalyse und Röntgenphasenanalyse untersucht. Die physikalisch-mechanischen Eigenschaften des α - Kalziumsulfat-Halbhydrats wurden nach der Methodik [3] untersucht.

Untersuchungsergebnisse und Ergebnisbesprechung

Das hochfeste α - Kalziumsulfat-Halbhydrat wurde in einem Laborautoklav hergestellt. Die geformten Brikette aus dem neutralisierten Phosphogips wurden in einen zylindrischen Laborautoklav mit einem fünfreihigen Rohrwärmetauscher (Rohrdurchmesser: 25mm) und dicht schließenden Deckel gelegen. In den Deckel des Autoklavs sind ein Thermometer und ein Manometer eingebaut, um die Temperatur und Druck im Autoklav zu messen. Der Autoklav wurde mit Heißdampf erwärmt, der durch Rohre des Wärmetauschers geleitet wurde. Die hydrothermale Behandlung der Brikette aus einem sulfathaltigen Gemisch wurde unter verschiedenen Betriebsbedingungen bei der Temperatur von 118-125^0 C durchgeführt. Dabei betrug der Druck im Autiklav 5atm und 6atm bei der Behandlungsdauer von 1-3 Std. Im Ergebnis von durchgeführten Untersuchungen ist es festgestellt, dass die Erhöhung der Temperatur der hydrothermalen Behandlung des sulfathaltigen Gemisches zur beschleunigten Dehydratation führt. Die rapide Verringerung des Kristallisationswassergehaltes in der Struktur des Kalziumsulfat-Doppelhydrats führt zur Bildung des Kalziumsulfat-Halbhydrats. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die vollständige Bildung des α-Kalziumsulfat-Doppelhydrats bei der Temperatur von 123^0 C und dem Sattdampfdruck von 5atm stattfindet. Beim Sattdampfdruck von 6atm endet der Dehydratationsprozess bei der Temperatur von 120^0 C. Die Ergebnisse von hydrothermaler Behandlung sind in der Tab. 1 angeführt. Aus dieser Tabelle folgt, dass die Erhöhung der Behandlungstemperatur zur Erhöhung des Gehalts an Kalziumsulfat-Halbhydrat führt. Die Untersuchungsergebnisse zeugen davon, dass der Prozess der Bildung der Hydrosilikate während der hydrothermalen Behandlung kompliziert ist, und die entstandenen Neubildungen fähig sind, bei der Erhöhung der Behandlungsdauer und -temperatur die Wasserstruktur qualitativ und quantitativ zu ändern.

Nach dem Dampfen wurden die Behandlungsprodukte getrocknet und gemahlen. Die Mahlfeinheit betrug 1,4% (Siebrückstand; Sieb: № 02). Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass sich die grobkristalline Struktur des α-Kalziumsulfat-Halbhydrats (α-$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$) unter Druck von 6atm im Laufe von 3Std. herausbildet. Die Abb. 1 illustriert die physikalisch-mechanischen Eigenschaften der hergestellten Bindemittel. Aus der Abb. 1 folgt, dass die Druckfestigkeit von hergestellten Mehrkomponenten-Gipsbindemitteln 17-18MPa und die Biegefestigkeit 8-9MPa beträgt. Die Erhöhung der Temperatur der hydrothermalen Behandlung führt zur Bildung der Anhydrit-Phase. Die Phasenzusammensetzung wurde durch Röntgenphasenanalysen bestimmt. Die Ergebnisse von durchgeführten Analysen zeugen davon, dass die Erhöhung der Temperatur der hydrothermalen Behandlung zur beschleunigten Dehydratation des Kalziumsulfat-Doppelhydrats ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) führt. Dabei verringert sich der Gehalt an Kalziumsulfat-Doppelhydrat. Davon zeugen die kennzeichnenden Linien (d=0,763; 0,429; 0,377; 0,302; 0,287; 0,221; 0,208; 0,167 и 0,162 nm) am Diffraktogramm, während die kennzeichnenden Linien (d = 0,599; 0,346;

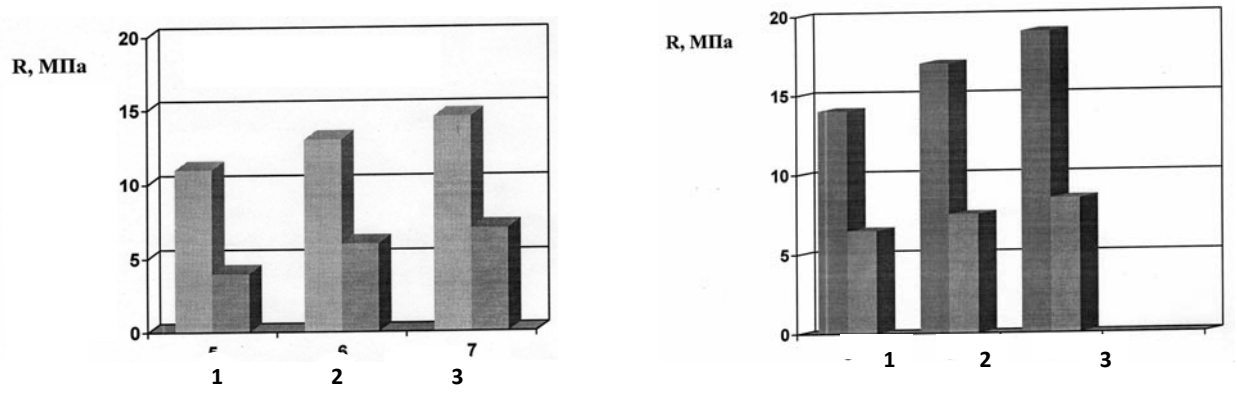
0,300; 0,270; 0,218 nm) von der Bildung des Kalziumsulfat-Halbhydrats in Gegenwart von Sattdampf zeugen.

Tab. 1: Einfluss der Temperatur der hydrothermalen Behandlung auf die Änderung der mineralogischen Zusammensetzung eines Bindemittels

Temperatur der hydrothermalen Behandlung, ^0C	Kristallisationswassergehalt, %	Mineralogische Zusammensetzung		
		$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	$CaSO_4$
P=5atm				
118	7,9	58,92	41,08	-
120	7,2	21,43	78,57	-
123	5,6	0,2	99,8	-
125	4,8	-	85,71	14,29
P=6atm				
118	6,6	17,85	82,15	-
120	6,4	1, 42	98,58	-
123	5,75	0,26	98,84	-
125	4,4	-	78,58	21,42

Es ist bekannt, dass das Vorhandensein von Anhydrit-Phase in den Gipsbindemitteln zur Verzögerung der Kristallisation des α-Kalziumsulfat-Doppelhydrats und ß-Kalziumsulfat-Doppelhydrats führt. Die Kristallisationsverzögerung beeinflusst die physikalisch-mechanischen Eigenschaften negativ. Die Verminderung der mechanischen Festigkeit der Bindemittel, die das Anhydrit enthalten, ist auf die Erhöhung des Wasser-Gips-Verhältnisses zurückzuführen. Das ist mit der Bildung der großen Anzahl der Makroporen im erhärteten Gipsstein verbunden. Die Untersuchungen des Prozesses der Dehydratation des Kalziumsulfat-Doppelhydrats in Gegenwart von Sattdampf zeigen, dass sich die sehr stabilen schwach basischen Hydrosilikate bei der hydrothermalen Behandlung des neutralisierten Phosphogipses bilden, bei denen das CaO- SiO_2- Verhältnis in den Grenzen von 0,8 bis zu 1,2 liegt. Die Bildung der grobkristallinen Struktur des α-Kalziumsulfat-Halbhydrats (α-$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) im Autoklav in Gegenwart von Sattdampf ist auf die Reaktion zwischen dem CaO, MgO и SiO_2 (feste Phasen) in Gegenwart vom Wasser und Wasserdampf, die sich während der Dehydratation des Kalziumsulfat-Doppelhydrats bilden, zurückzuführen. Die physikalisch-mechanischen Untersuchungen der Mehrkomponenten-Gipsbindemittel nach der hydrothermalen Behandlung zeigen, dass das Kalziumoxid CaO und Kalziumhydroxid $Ca(OH)_2$, die im Ausgangsgemisch enthalten sind, im Wassermedium die Kalziumhydrosilikate bilden, die den Mehrkomponenten-Gipsbindemitteln bei ihrer Härtung die hohen Verarbeitungseigenschaften verleihen.

P = 5 MPa **P = 6 MPa**



Dauer der hydrothermalen Behandlung, Std Dauer der hydrothermalen Behandlung, Std

R из: Biegefestigkeit **R сж**: Druckfestigkeit

Abb. 1: Änderung der Festigkeitseigenschaften eines α-Bindemittels in Abhängigkeit von der Druckhöhe und Dauer der hydrothermalen Behandlung

Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass sich die festen Phasen der Kalziumhydrosilikate bei der hydrothermalen Behandlung der sulfathaltigen Gemische, die die unbedeutenden Mengen von Kalk und Siliziumoxid enthält, bilden. Es ist auch festgestellt, dass es möglich ist, durch Regelung der technologischen Prozesse der Autoklavenbehandlung die Mehrkomponenten-Gipsbindemittel mit hohen physikalisch-mechanischen Eigenschaften herzustellen. Auf Grundlage der Ergebnisse von Untersuchungen des Einflusses der technologischen Parameter auf den Dehydratationsprozess des neutralisierten Phosphogipses sind die optimalen technologischen Bedingungen der hydrothermalen Behandlung eines sulfathaltigen Gemisches in den Autoklaven in Gegenwart von Sattdampf bestimmt.

Literaturverzeichnis

1. W.W. Iwanitski, P.P. Klassen, A.A. Nowikow u. a. Phosphogips und seine Verwendung. M., 1990. S. 224

2. N.H. Talipov, T.A. Atakuziev, S.S. Negmatov. Technologie der Wärmebehandlung des Phospogipses zur Produktion von β- Kalziumsulfat - Halbhydrat . Die 14. Internationale Baustofftagung. '"Ibausil " (20-23 September 2000/ Bauhaus – Universität Weimar BRD) 2000 Tagungsbericht – Bd. 2, S. 429-433.
3. J.M. Butt, W.W. Timaschew. Praktische Übungen zur chemischen Bindestofftechnologie. M. Hochschule, 1973, S. 502

Nigmatulla Talipow,
Dr. rer. techn.,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet" der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Sobjibshon Sodikowitsch Negnatow
Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Republik Usbekistan,
Betriebsleiter,
Staatsbetriebs „Fan wa tarakkijet" der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Anwar Abdimurodowitsch Shonusokow,
Bewerber,
Geschäftsstelle des Ministeriums für Hochbildung,
Tschimbai 2; 96, 100 095 Taschkent

Umid Nasarow,
Wissenschaftler,
Staatsbetrieb „Fan wa tarakkijet" der TaschGTU,
Mirso Golib, 7a, 100174 Taschkent

Sh. Kamilov, A. Tulaganow, Kh. Kamilov, S. Laue, H.-B. Fischer

Gipshaltige Baumörtel der historischen Denkmäler Zentralasiens

Obwohl die Baustoffe von zentralasiatischen Baudenkmälern schon seit langem untersucht werden, wurden diese Untersuchungen systemlos durchgeführt. Die Baumörtel, die beim Bau von alten Bauten verwendet wurden, sind von besonders großem Interesse. Meistens enthalten alte Mörtel einen aktiven Füllstoff, der mit einem oder einigen Bindemittelbestandteilen gleichzeitig reagiert und so das Mörtelskelett bildet. Diese Mörtel enthalten inaktive inerte Füllstoffe selten. Die Verwendungsbereiche und Mörtelarten, die beim Bau von zentralasiatischen Baudenkmälern verwendet wurden, entwickelten sich in erster Linie in der Abhängigkeit von örtlichen Natur- und Klimaverhältnissen.

Der Ton und Löß sind älteste Bindemittel in Zentralasien und in der ganzen Welt. Davon zeugen die Reste der alten Bauten und vorgeschichtlichen Siedlungen /1-2/.

Die Baumörtel von zentralasiatischen historischen Baudenkmälern auf Basis der Bindemittel, wurden auch durch Brennen eines gipshaltigen Rohstoffs und Kalks hergestellt.

In Zentralasien sind folgende Arten eines gipshaltigen Mineralstoffes, wie Naturgips, Naturanhydrit, Gantsch[1] und Arsyk[2] verbreitet, aus denen unsere Vorfahren Bindemittel erfolgreich herstellten.

Die Gipsbindemittel wurden hauptsächlich bei der Errichtung der über der Erde befindlichen Gebäudeteile verwendet, obwohl diese Bindemittel manchmal auch beim Bau der unter dem Bodenniveau befindlichen Bauten (z.B. Grüfte) verwendet wurden.

Die Gipsbindemittel ohne Zusätze wurden beim Bau von historischen Baudenkmälern sehr selten verwendet. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das auf ihre Fähigkeit, die Festigkeit beim Befeuchten zu verlieren, zurückzuführen. Als frühester Fall der

[1] *Gantsch* – mittelasiatische Bezeichnung eines Bindemittels, das durch Brennen eines steinartigen Gesteins hergestellt wird und den Gips (40-60%) und Lehm enthält. Die wässrige Lösung des gemahlenen Gantsches bindet schell ab und lässt sich leicht formen. Seit ersten Jahrhunderten unserer Zeitrechnung ist der Gantsch als Stoff zur Putzarbeiten, Anfertigung von voluminösen Dekorationen (Schnitzwerke, gegossene Gitter u.a.) und Skulpturenherstellung bekannt.

[2] *Arsyk* – (wie auch Gantsch) ist ein mechanisches Gemisch des doppelwässrigen Gipses und Lehms. Der Arsyk unterscheidet sich vom Gantsch nur durch seine Struktur. Der Gantsch hat eine steinartige Struktur, während die Arsykstruktur der Bodenstruktur ähnlich ist. Der Arsyk ist sehr porös und locker und erinnert dem Äußeren nach an einen Schwamm von gräulicher Farbe. Nach dem Brennen bildet der Arsyk einen Stoff, der für Mauern geeignet ist, obwohl seine Qualität im Vergleich zur Gantschqualität niedriger ist /4,5/.

Verwendung des reinen Gipses in Turkmenistan kann man die Akanthusbefestigung im Quadratischen Saal in der Alten Nissa (1.-2. Jh. u.Z.) nennen /4/. Meistens wurde der Gantsch verwendet.

Zur Verbesserung der Bindereigenschaften wurden verschiedene Zusätze den Bindemitteln zugesetzt. Dabei wurden *ungebrannte Zusätze*, wie Lehm, Lößlehm, roter Lehm, Kalkstein, Sand u.a., *gebrannte Zusätze*, wie Zemjanka (Abfälle, die beim Ziegelschleifen anfallen, und gemahlener Ziegelbruch), Kalk, Pflanzenasche u.a., *organische Zusätze*, wie Scheresch[3], Eier, Milch, Susma, Weintraubenkuchen, Tischlerleim u.a., *faserige Zusätze*, wie Schilfflaum, zerkleinerte Grashalme u.a. verwendet. Meistens wurden diese Zusätze kombiniert.

Das heiße und trockene Wetter im Sommer trägt zur guten Haltbarkeit von Gipsbindemitteln bei. In anderen (feuchten) Jahreszeiten gibt es aber negative Klimaeinflüsse auf diese Mörtel. In diesem Zusammenhang versuchten die Baumeister, die Mörtelzusammensetzungen in der Anhängigkeit von den Betriebsbedingungen auszuwählen.

Die Gipsmörtel werden in folgende Arten eingeteilt: reiner Gips, Gips mit gesiebtem Löß, Gips mit der sogen. Zemjanka (Abfälle, die beim Ziegelschleifen anfallen, und gemahlener Ziegelbruch), Gips mit der Zemjanka und dem Kalk, Gips mit dem Kalk und gesiebten Löß, Gips mit der Pflanzenasche und Zemjanka u.a.

Das Gips-Löß-Gemisch und der Löss teig wurden als Bindemittel beim inneren Wandausbau verwendet. Wahrscheinlich wurde auch der Erdboden zugesetzt, um die Mörtelplastizität zu erhöhen und den Brennstoff zu sparen. Der auf diese Weise hergestellte Stoff nannte man „Gantsch-hak“ /4, 5/.

Die alten Gipsmörtel enthielten die Sandzusätze sehr selten. Die ähnlichen Mörtel wurden nur beim Bau des Mausoleums „Sultan Sandshar“ (12.Jh.) in altem Merw und bei der Errichtung einer Trommel über der sogen. Darhana in der Miriarab-Medresse verwendet. Das Gips-Sand-Verhältnis in diesen Mörteln betrug 40: 60% /6/.

Das Zusetzen der Zemjanka wurde in Mittelasien allerorts zur Erhöhung der Mörtelwasserbeständigkeit verwendet. Die Verwendung dieses Zusatzes erlaubte gleichzeitig, die Bindemittel zu sparen und die Betriebsabfälle (Ziegelmehl und -schrot), die beim Schleifen und Hauen von gebrannten Verkleidungsziegeln anfallen, zu verwerten. Der zemjankahaltige Gips wurde sehr weit verwendet: bei der Gewölbe-, Minarette-und Bogenausführung, zur Befestigung keramischer Wandverkleidungen,

[3] *Scheresch* – dieser organische Zusatz wird aus den Wurzeln der Bergpflanze „Sartschuk“ (Gattung: Eremurus, Familie: liliacaea) hergestellt. Die Wurzeln dieser Pflanze werden im Herbst ausgegraben, dann getrocknet und in einer Mühle gemahlen. Das Zusetzen des Scheresches in kleinen Mengen (0,5-1%) erhöht die Gipsfestigkeit und- Wasserbeständigkeit /4,5/.

sowie zur Verkleidungsbefestigung u.a. Als Beispiel einer der frühsten Verwendungen eines zemjankahaltigen Gipsmörtels kann der Mauermörtel des namenlosen Mausoleums № 2 (11.-12.Jh.) im Denkmalskomplex „Schachi-Sinda“ in Samarkand genannt werden. Der ähnliche Mörtel wurde auch beim Bau der Moschee „Schir-Kabir“ in Dachistan verwendet /7/.

Der Gips, der eine Pflanzenasche als Zusatzmittel enthält (kleine Mengen von pflanzlicher Asche erhöhen die Wasserbeständigkeit von Gipsmörteln), wird hauptsächlich zur Befestigung der keramischen Verkleidung (vorzugsweise der Mosaikverkleidung) oder zur Verbindung der Einzelteile des keramischen Mosaiks verwendet. Zum letztgenannten Ziel wurde auch ein Gips-Kalk-Mörtel verwendet. Dieser Mörtel hat auch eine erhöhte Wasserbeständigkeit.

Nicht alle Aschen sind aktiv. Aktiv nur jene Aschen, die die bedeutenden Mengen von aktiver Kieselerde (SiO_2) enthalten, die mit dem Kalk reagiert. Solche Aschen bilden sich beim Brennen verschiedener Schilfarten, der Sandsegge und Reisschalen. Viele Aschen, wie z.B. Saksaulasche, Tamariskeasche und Salzkrautasche enthalten große Alkalimengen. Die genannten Aschen (besonders Salzkrautasche) enthalten auch große Mengen von Kochsalz (NaCl) /7/.

Bekannt ist auch ein Gips-Kalk-Asche-Mörtel, der eine gewisse Menge von Zemjanka enthält. Dieser Mörtel ist im Laufe von 6 Jahrhunderten sogar an den offenen Bauwerksoberflächen erhalten und hat sich glänzend bewährt. In Maweraunnachr und im Nördlichen Horassan wurden die Baumörtel verwendet, die auch drei obenerwähnte Bestandteile (Gips, Kalk und Asche) enthielten. Aber dort wurde der Gips nicht als Hauptbestandteil, sondern als Zusatz dem Kalk-Asche- Zement-Mörtel zugesetzt /4, 6/.

Bezüglich der Kyr-Mörtel gibt es Angaben /5/, dass der Gantsch, der bei der Herstellung von hydraulischen Mörteln (Kyr-Mörtel) verwendet wurde, wurde im Laufe von mindestens 24 Stunden gebrannt. Unserer Meinung nach bildete sich der Estrichgips infolge solcher Brennzeit, da die Temperatur in den Brennoden (sogen. Humdone), wo der Gantsch gebrannt wurde, 1000^oC erreichen konnte /9/.

In der Monographie /18/ gibt es Angaben, dass die gewisse Milchmenge dem Gantsch zugesetzt wurde. Dieser Zusatz machte den verhärteten Gips hart und verlieh seiner Oberfläche einen Fettglanz /18/. Die Untersuchungen von A.I. Minas /11/ bestätigen, dass die Verwendung von diesen Zusätzen praktisch möglich war. A.I. Minas hat festgestellt, dass sich die Abbinde zeit eines Gipsmörtels beim Milch - oder Molkezusetzen bedeutend verlängert. Bei der Zugabe der gewissen Milchmenge dem Anmachwasser erhöht sich die Gipsfestigkeit ein wenig.

Es ist bekannt, dass sich das Bindemittel auf Basis des Gips- Halbhydrats durch kurze Abbinde zeit kennzeichnet. Die alten Meister berücksichtigten diese Eigenschafte von solchen Mörteln. Sie berücksichtigten den Verwendungszweck bei der

Mörtelherstellung. Die Verfahren der Mörtelherstellung hingen auch vom Verwendungszweck ab. Nicht nur in alten Zeiten, sondern in der heutigen Zeit verwenden die Meister folgende Verfahren der Mörtelherstellung: Tesgantsch, Gulgantsch, Sochtagantsch, Dogob und Howonda. Die Mörtel, die in Abhängigkeit vom Verwendungszweck nach verschiedenen Verfahren hergestellt wurden, hatten verschiedene Abbindezeiten und Festigkeitswerte.

In der von uns erarbeiteten Klassifikation der Baumörtel /12/, die beim Bau von zentralasiatischen Baudenkmälern verwendet wurden, wurden die folgenden Hauptmerkmale zugrunde gelegt: ***Bindemittelart und Verwendungszweck*** (Abb. 1).

Beim Bau von historischen Baudenkmälern wurden die Lehmmörtel als Mauermörtel bis 10.Jh. verwendet. Später wurden die Mörtel auf Basis eines gipshaltigen Bindemittels verwendet. Diesen Mörteln wurden oft die Zemjanka, Pflanzenasche und der Kalk zugesetzt, um die Mörtelwasserbeständigkeit zu erhöhen.

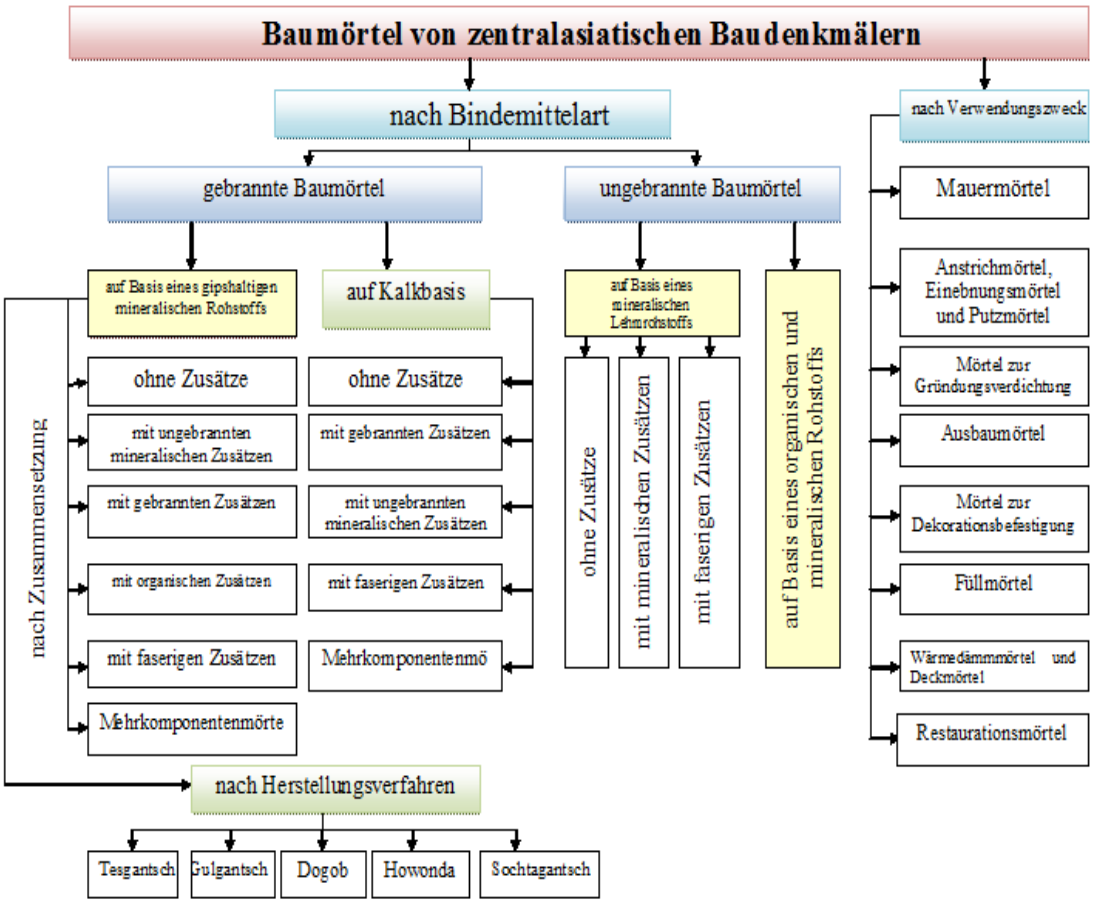


Abb. 1: Klassifikation der Baumörtel von zentralasiatischen Baudenkmälern

Das Mörtelsortiment, das beim Anstreichen, Einebnen und Putzen verwendet wurde, ist breit. Zu dieser Mörtelgruppe gehören in erster Linie die Lehmmörtel mit zerkleinertem Stroh. Solche Mörtel auf Basis eines gipshaltigen Bindemittels, die im Inneren der Gebäude verwendet wurden, enthielten den gesiebten Lehm, der die Mörtelplastizität erhöhte. Die Zemjanka wurde den Mörteln zugesetzt, die draußen verwendet wurden. Diese Mörtel können auch bei den Ausbauarbeiten und bei der ornamentalen Schnitzerei verwendet werden. Aber in diesem Fall müssen die Mörtelbestandteile feiner gemahlen werden und einen höheren Reinigungsgrad haben. Die feingemahlenen schwach gebrannten Ziegel wurden den Mörteln zugesetzt, um der Deckschicht eine rosige Farbe zu verleihen.

Die Baumörtel zur Dekorationsbefestigung müssen kurze Abbindezeiten haben. Als solche Mörtel wurden die Mörtel auf Basis eines gipshaltigen Bindemittels (ohne Zusätze) oft verwendet. Wahrscheinlich wurde der Scheresch diesen Mörteln zugesetzt, da der Scheresch die Mörtelfestigkeit um das 1,5fache erhöhte /8/. Der Kalk, die Pflanzenasche und Zemjanka wurden den Mörteln zur Befestigung der Kuppelverkleidung zugesetzt, um die Mörtelwasserbeständigkeit zu erhöhen.

Der Naturgips und Gantsch wurden in den runden Fußbodenöfen (sogen. Humdanen) gebrannt. Die Form und der Aufbau dieser Öfen gaben die Möglichkeit, den zu brennenden Rohstoff über der Feuerung, die den ganzen Innenraum des Ofens einnahm, kuppelartig anzuordnen. In der Literatur gibt es eine lückenhafte Information über den Gantschbrennen. Unserer Meinung nach soll der Aufbau der alten keramischen Herde dem Aufbau der Öfen für Gantschbrennen ähnlich sein. In diesem Zusammenhang wurden unsere weiteren Untersuchungen auf das Studium der alten Öfen gerichtet.

Bis heute wurden die archäologischen Funde (d.h. alte Töpferöfen, Ziegelbrennöfen, Kalkbrennöfen in Zentralasien) untersucht, um den Aufbau der alten Öfen für Baustoffbrennen festzustellen. Leider sei es betont, dass die Archäologen bei den Ausgrabungen ihr Interesse hauptsächlich für keramische Reste und alte Münzen zeigten. Den Resten der Brennstoffe, Asche und Stoffe, die nebenbei gebrannt wurden, schenkten sie nur eine unbedeutende Aufmerksamkeit. Die zentralasiatischen Archäologen haben die inhaltsreichen Informationen über die Produktion von keramischen Erzeugnissen gesammelt.

Auf Grundlage der durchgeführten Untersuchungen /1,9, 13,14,16-18/ kann man sicher sagen, dass die Brennöfen in der Regel aus zwei Kammern (d.h. aus der Feuerung und Brennkammer) bestanden (Abb, 2). Im Laufe der Zeit wurden die Konstruktionen der Brennöfen vervollkommnet.

Die Fähigkeit des Brennstoffs, eine trockene heiße Flamme zu bilden, ist ein wichtiges Kriterium bei der Brennstoffauswahl. Ganz bestimmt wurde der Brennstoff sorgfältig ausgewählt /9/.

Eigentlich ist es bevorzugt, beim Rohstoffbrennen einen trockenen Brennstoff zu verwenden. Aus den ethnographischen Quellen sind die folgenden Brennstoffarten bekannt: Weidengerten, Steppengräser, Dörner des Grases „Jatnak“, trockenes Holz, Kameldorn, Schilf „Schach“, Rohrhalme, Reisig. Unserer Meinung nach wurde der Mist als Brennstoff nicht verwendet, da er wenig Wärme gibt und viel Ruß bildet.

Unserer Meinung nach wurde der brandfertige Gipsstein nach Abmessungen sortiert. Ganz bestimmt wurden die großen Gipssteinstücke, deren Abmessungen vielleicht bis zu 30cm betrugen, bei der Beschickung zuerst gelegt. Dann wurden immer kleinere Gipssteinstücke gelegt. Im Oberteil wurden die kleinsten Gipssteinstücke gelegt. Nach der Beschickung des Ofens wurde die Seitenöffnung zugemauert.

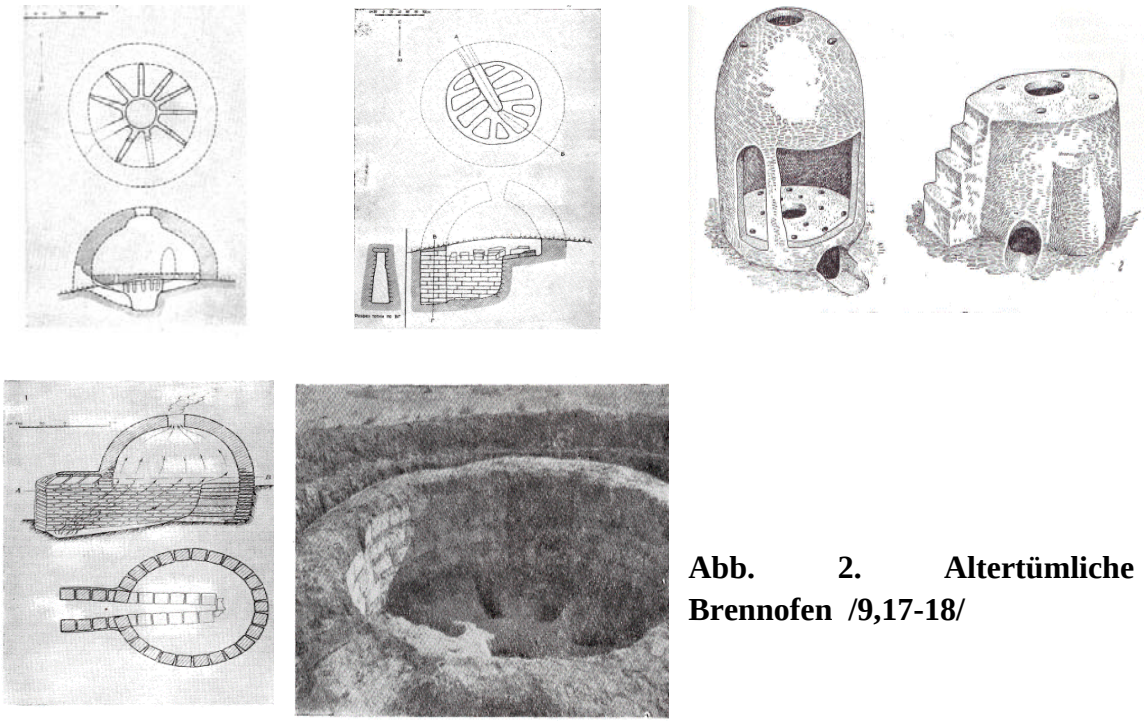


Abb. 2. Altertümliche Brennofen /9,17-18/

Laut angeführten Angaben wurde das Brennen in den Brennöfen auf folgende Weise durchgeführt: Gegen Abend (im Zeitraum zwischen 17:00 und 18:00) wurde das Feuer in der Grube unter dem Brennofen angemacht. Zuerst wurde das trockene Brennholz verbrannt. Dabei wurde das Brennholz allmählich zugelegt. Insgesamt wurden zwei Eselstraglasten des Brennholzes verbrannt. Dann wurden die Reisschalen (sogen. „narmai scholi“ oder „narmai birinz“) verbrannt, die beim Betrieb der Graupenmühlen anfallen /9/.

Der Meister, der den Ofen heizte, setzte sich auf den Boden vor dem Feuerloch. Links von ihm auf dem Boden lag ein Sack mit den Reisschalen. Dann nahm der Meister mit einer gleichmäßigen fast automatischen Bewegung der rechten Hand die Reisschalen

und warf sie in die Feuerung. In der Feuerung entzündeten die Reisschalen, ohne sich am Feuerungsboden abzusetzen. Nach den Reisschalen wurde die Weizenspreu (ein großer Sack) verbrannt. Der Ofen wurde im Laufe von einigen Stunden geheizt /9/.

Wenn der ganze Brennstoff verbrannt wurde, wurde das Feuerloch mit großen Ziegeln zugemauert und mit dem Lehm verkittet. Nach 48 Stunden wurde der Ofen geöffnet, und die fertige Produktion wurde ausgenommen.

Man kann annehmen, dass der Gantsch auch ähnlich gebrannt wurde. In alten Zeiten nannte man die Meister, die sich mit dem Gantsch-Brennen beschäftigten, „Gantschkop". Diese Meister brannten den Gantsch im Laufe von 6-7 Stunden (manchmal sogar im Laufe von 24 Stunden) /8/. Danach hörte man mit der Brennstoffzugabe allmählich auf, da die Meister der Meinung waren, das das allmähliche Aufhören der Brennstoffzugabe für die Herstellung von qualitativer Produktion sehr wichtig ist /9/. Nach dem Brennen wurde der Gantsch im Ofen gekühlt, da die alten Meister meinten, dass die Gantschfestigkeit beim Mahlen des nicht vollständig gekühlten Gantsches abfällt. Diesen Prozess nennt man „Tempern".

Laut angeführten Angaben /8/ wurde der Gantsch in den Brennöfen bei der Temperatur von 135-150^{o}C im Laufe von 8 Stunden gebrannt. Laut anderen Angaben /7/ wurde der Gantsch in den Brennöfen bei der Temperatur von 200^{o}C gebrannt. Es gibt auch Angaben /9/ dass der Gantsch in den Brennöfen bei der Temperatur von 400^{o}C und höher gebrannt wurde. Unserer Meinung nach kann man sagen, dass die Temperatur des zu brennenden Stoffs die obenerwähnten Werte erreichen konnte. Die Analyse von Gipsdrehöfen zeigt, dass die Temperatur der Einlaufgase 700^{o}C und die Temperatur der Austrittsgase 120^{o}C beträgt. Die Flammentemperatur in der Feuerung der Siedekessel beträgt über 700^{o}C. Dabei wird die Temperatur geprüft, und die gleichmäßige Temperatur des zu brennenden Stoffs wird durch ständige Vermischung erreicht /19/. Im Unterschied zu modernen Technologien wurde der Gips in alten Zeiten in großen Stücken gebrannt. Die Analyse von alten Töpferöfen und Ziegelbrennöfen zeigt, dass die Temperatur in der Kammer beim Brennen der Keramik bis zu 1200^{o}C erreichte /13-16/.

Falls der Gantsch für endgültige Ausstattungsarbeiten oder Putzarbeiten bereitet wurde, wurde er aus dem Ofen ausgenommen und von Ruß gereinigt. Nach der Gipszerkleinerung bildete sich ein reiner weißer Stoff. Diesen Stoff nannte man „Gulgantsch". Bei der Herstellung von Mauermörteln wurde der ungereinigte Gantsch (sogen. „Tes-Gantsch") von gräulicher Farbe verwendet.

Unserer Meinung nach berücksichtigten die alten Baumeister alle obenerwähnten Faktoren. Davon zeugen die alten Bauwerke, die bis heute erhalten sind.

Es ist bekannt, dass die Betriebsbedingungen die Haupteigenschaften von obenerwähnten Stoffen unterschiedlich beeinflussen. Die Mörtelzusammensetzung kann

unter Laborbedingungen festgestellt werden. Unter Berücksichtigung der obengenannten Faktoren ist es notwendig, die Mörtelzusammensetzung (u. z. Bestandteile und Proportionen) und die Herstellungsverfahren festzustellen.

In diesen Zusammenhang sei es betont, dass es notwendig ist, die alte Technologie des Gipssteinbrennens zusätzlich zu untersuchen und diese Technologie mit den modernen Technologien zu vergleichen.

Vor den Forschern wurde die Aufgabe gestellt, ein Bindemittel nach alter Technologie herzustellen. Bei den Untersuchungen wurde der Gipsstein (Stückgips) von der Lagerstätte „Karnab“ (unweit von der Eisenbahnstation Siadin, Gebiet Samarkand) als hauptsächliche Rohstoffkomponente eingesetzt.

Die Versuchsarbeiten zur Feststellung der alten Technologie des Gipsbrennens hatten zum Ziel, die verschieden Arbeitsverfahren zu approbieren, um den Baugips zu erzeugen, der dem uralten Gips ähnlich ist. Durchgeführt wurden die Versuchsarbeiten, die mit dem Bau und Erwärmung des entsprechenden Ofenmodells sowie mit dem Gipsbrennen in diesem Ofen verbunden waren.

Beim Ofenmauern wurden die 70 mm breiten und 4 mm dicken Stahlbänder verwendet. Dazu wurden die Stahlringe (Durchmesser: 55 cm) bereitgestellt, die dann ins Wandmauerwerk eingebaut wurden. Das Ofenmodell wurde aus den Rohziegeln gemauert. Zur Befestigung wurde das Wandmauerwerk des Ofens von außen mit einem Stahldraht umgebunden. Die innere Oberfläche des Ofens wurde mit einem Lehmmörtel bestrichen. Von außen wurden nur die Spalten mit dem Lehmmörtel verkittet.

Über der Feuerung wurde ein Metallgitter eingebaut, auf das der Gipsstein eingeschüttet wurde.

Nach der Beschickung der Ofenkammer mit dem Gipsstein wurde das Gewölbe mit einer Öffnung für den Austritt des Dampfes, der sich beim Brennen entwickelt, oberhalb der Kammer errichtet.

Im Ofenmauerwerk gab es spezielle Öffnungen für die Temperaturmessungen während des Brennens.

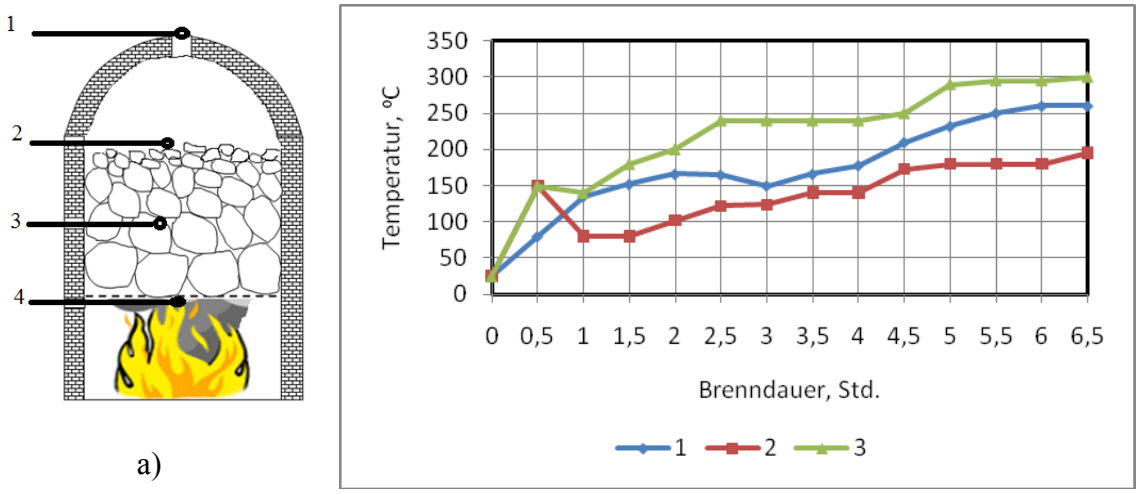
Als Brennstoff wurden die dürren Zweige der Aprikosenbäume verwendet. Daneben wurde auch eine geringfügige Gasflamme benutzt, um das Feuer zu unterhalten.

Im obenerwähnten Ofen wurde der Gipsstein zweimal gebrannt. Im ersten Fall betrug die Feuerungshöhe 25 cm, im zweiten – 45 cm. Im zweiten Fall wurde der Gipsstein im Laufe von 6 Stunden gebrannt. Dabei wurde die Temperatur im Inneren des Ofens während des Brennens wurde jede halbe Stunde gemessen. Das Schema der Anordnung der Stellen der Temperaturmessung ist in der Abb. 3,a dargestellt.

Nach dem Brennen ließ man den gebrannten Gipsstein auf die Nacht im Ofen liegen, damit er abkühlen konnte. Am nächsten Tag wurde das Ofengewölbe abgebaut, und der gebrannte Gipsstein wurde aus dem Ofen entfernt.

Die Ergebnisse von Temperaturmessungen im Inneren des Ofens während des Brennens sind in der Abb. 3,b angeführt.

Am Anfang des Befeuerungsprozesses wurde das Aprikosenbaumholz verbrannt. Auf der Anfangsstufe des Befeuerungsprozesses rauchte das Holz. Unserer Meinung nach ist das damit verbunden, dass das Ofenmodell (ähnlich alten Brennöfen) keinen Rost hatte, und der begrenzte Sauerstoffzulauf beim fehlenden Zug zur bedeutenden Rauchbelastung im Inneren des Ofenmodells schnell führte. Nach 30min der Holzverbrennung begann man das Reisig nachzulegen.



a)

b)

Abb. 3: Die Stellen der Temperaturmessung im Ofenmodell (a) und die Messungsergebnisse (b)

Die Tatsache, dass das Reisig als Brennstoff verwendet wurde, ist darauf zurückzuführen, dass das dünnstengelige Reisig eine niedrige Wärmeaufnahmezahl hat und deshalb sich (ähnlich der anderen Brennstoffe, wie Kameldorn, Gras „Schuwok“, Wermut u.a.) schnell entzündet. Auf dieser Brennstufe nimmt die Wärmeentwicklung in der Feuerung allmählich zu. Unter Einfluss der Erwärmung fängt der Brennstoff zu brennen an, und dadurch wird der größte Thermoeffekt erreicht. Während des Brennprozesses wird das Reisig nachgelegt.

Die Ergebnisse der Untersuchung des Temperaturverlaufs während des Brennprozesses zeigen, dass der Temperaturabfall an den Meßstellen 2 und 3 am Anfang des

Brennprozesses (1Std. nach dem Brennbeginn) beobachtet wird. Unserer Meinung nach ist das darauf zurückzuführen, dass sich das Kristallisationswasser auf dieser Brennstufe als Dampf abzusondern anfängt, und die Dampfentfernung mit der Wärmeaufnahme verbunden ist. Die Messung der Flammentemperatur in der Feuerung zeigt, dass diese Temperatur 850^{o}C erreichen kann. Die höchsten Temperaturen wurden in der Zone über dem Rost (d.h. unter der ersten Brenngutschicht) festgestellt. Dabei wird die höchste Temperatur bis zu Ende des Brennprozesses beobachtet. Das zeugt davon, dass die Temperatur von 700-750^{o}C die Gipssteine, die auf dem Rost lagen, beeinflusste.

An der Messstelle 2 wurde die höchste Temperatur am Ende des Brennprozesses (d.h. nach 6,5 Std) festgestellt.

Es ist festgestellt, dass die höchste Temperatur im Inneren des Ofenmodells am Ende des Brennprozesses trotz der langen Brenndauer (6,5 Std.) nur 300^{o}C beträgt.

Zusammenfassung

1. Zum ersten Male sind die Baumörtel, die beim Bau von zentralasiatischen Baudenkmälern im Laufe von 2000 Jahren verwendet wurden, auf Grundlage der Analyse von Quellenschriften nach Arten und Verwendungszwecken klassifiziert. Die Baumörtel, die beim Bau von zentralasiatischen Baudenkmälern verwendet wurden, werden nach der Baumittelart in die Mörtel mit den gebrannten Bindemitteln und die Mörtel mit den ungebrannten Bindemitteln eingeteilt. Die gipshaltigen Baumörtel werden nach ihrer Zusammensetzung in die Mörtel ohne Zusatzmittel, die Mörtel mit den ungebrannten und gebrannten mineralischen organischen und faserartigen Zusätzen und die Mehrkomponenten-Mörtel eingeteilt. Nach dem Herstellungsverfahren unterscheidet man die folgenden Mörtelarten: Tesgantsch, Gulgantsch, Dogob, Howinda und Sochtagantsch.
2. Die Analyse von Quellenschriften, die den Konstruktionsmerkmalen der alten Brennöfen gewidmet sind, zeigt, dass die runden Öfen, die rechteckigen Öfen mit den leicht abgerundeten Ecken und die zweigeschossigen Öfen mit einer in den Boden vertieften Feuerung in der Regel verwendet wurden. Die Ofenabmessungen hingen von den Eigenschaften und Verwendungszwecken eines Brenngutes ab. In den Öfen, die aus den ethnographischen Quellen bekannt sind, war die Feuerung in der Regel kleiner als Brennraum. Aus den ethnographischen Quellen sind die folgenden Brennstoffarten bekannt: Weidengerten, Steppengräser, Dörner des Grases „Jantak“, trockenes Nussbaum- und Aprikosenbaumholz, Kameldorn, Schilf, Schilf „Schach“, Reisig.
3. Das Modell eines alten Brennofens wurde gebaut, um die alte Technologie des Gipssteinbrennens wiederherzustellen. Die höchste Temperatur wurde in der Zone über dem Rost (d. h. unter der ersten Brenngutschicht) festgestellt. Diese Temperatur, die bis zu 850^{o}C erreichen kann, wird bis zu Ende des Brennprozesses beobachtet. Es ist festgestellt, dass die höchste Temperatur im Inneren des Ofenmodells am Ende des Brennprozesses trotz der langen

^{o}C beträgt. Unserer Meinung nach ist das auf die Dehydratation des Gipssteines zurückzuführen, da das Wasser, das sich während der Dehydratation als Dampf absondert, die zugeführte Wärmeenergie teilweise absorbiert.

Dankesbezeigung: Sh. Kamilov dankt der **GERDA HENKEL STIFTUNG** für das zugewiesene Stipendium im Rahmen des Sonderprogramms Zentralasien.

Literature

1. Толстов С. П. Древний Хорезм. Опыт историческо-археологического исследования. Издание МГУ. Москва – 1948.
2. Притыко Г.И. Сырцовые строительные материалы. В кн. Строительные материалы Узбекистана. Сборник. Издательство АН УзССР. Ташкент, 1951. с. 78-84.
3. Хакимов А.Я. Гипсовые вяжущие материалы. В кн. Строительные материалы Узбекистана. Сборник. Издательство АН УзССР. Ташкент, 1951. с. 125 - 160.
4. Гражданкина Н.С. Древние строительные материалы Узбекистана. В кн. Строительные материалы Узбекистана. Сборник. Издательство АН УзССР. Ташкент, 1951. с. 5 -37.
5. Булатов С. Ўзбек халқ амалий безак санъати. (Ўқув-методик қолл.) /(Таҳрир ҳайати: М. Усмонов ва бошқ.; Расм М. Турсунов ва Т. Махмудов ишлаган). Т.; Меҳнат, 1991. 384 б.: расм.
6. Гражданкина Н.С. Архитектурно-строительные материалы Средней Азии. Ташкент, «Узбекистан». 1989. 208 с.
7. Гражданкина Н.С. Древние строительные материалы Туркмении. Труды ЮТАКЭ. Том VIII. Издательство Академии наук Туркменской ССР. Ашхабад—1958. с. 11-217.
8. Бачинский Н. М. Об использовании местных строительных материалов в Туркмении. Вестник АН СССР. 1952. № 8.
9. Пещерева Е.М. Гончарное производство Средней Азии. Труды ИЭ АН СССР, новая серия, т. XLII, Москва.
10. Массон М. Е., Пугаченкова Г. А. «Гумбез Манаса». М., 1950. 144 с.
11. Минас А.И. Влияние молока и сыворотки на сроки схватывания строительного гипса. Вестник АН КазССР, 1952, №7.
12. Тулаганов А.А., Камилов Ш.Х., Камилов Х.Х., Хасанова М.К., Лауе Ш. Строительные растворы архитектурных памятников Центральной Азии. В журн.: Архитектура. Қурилиш. Дизайн. ТАҚИ. №1-2. с.53-59.
13. Лунина С.Б. Техническое устройство гончарных печей средневекового Мерва. В. Сб. труды ЮТАКЭ. Том VIII. Изд-во АН Туркменской ССР. Ашхабад-1958. с. 349-359.
14. Воробьева М.Г. Опыт картографирования гончарных печей для историко-этнографического атласа Средней Азии и Казахстана. В сб. Материалы к

историко-этнографическому атласу Средней Азии и Казахстана. АН СССР. Труды института этнографии им. Н.Н. Миклухо-Маклая. Новая серия. Том XLVIII. Изд-во АН СССР. Москва-Ленинград. 1961. с. 147-179.
15. Екимова В.В. Гончарное производство в Хивинском районе (по материалам поездки в Узбекистан в 1930 г.). В кн. Керамика Хорезма. Под редакцией С.П. Толстова и М.Г. Воробьевой. Издательство Академии наук СССР. Москва-1959. с. 343-378.
16. Ахраров И. Кирпичеобжигательная печь XI в. на старом городище Кува. В сб. История материальной культуры Узбекистана. Выпуск 3. АН УзССР. Институт истории и археологии. Изд-во АН УзССР. Ташкент. 1962. с. 80-86.
17. Е. З. Заурова. Керамические печи VII-VIII вв. на городище Гяур-Кала старого Мерва. В. Сб. труды ЮТАКЭ. Том XI. Изд-во АН Туркменской ССР. Ашхабад-1962. с. 174-217.
18. Мережкин Л.И. К характеристике керамических печей периода рабовладения и раннего средневековья в Мервском оазисе. В. Сб. труды ЮТАКЭ. Том XI. Изд-во АН Туркменской ССР. Ашхабад-1962. с. 12-40.
19. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник. Под ред. Ферронской А.В. М.: Изд-во АСВ. 2004, 486 с.

Verfasser:

Kamilov Sh.
Prof. Dr.-Ing.habil. Tulaganow A.A.
Dr. Ing. Kamilov Kh.

TASI, Nawoi, 13, 100 011, Taschkent
Usbekistan

Prof. Dr.-Ing. Fischer H.-B.

Bauhaus – Universität Weimar
Coudraysrt. 11
D – 99423 Weimar
Deutschland

Prof. Dr. nat. rer. Laue St.

FHP
Papeallee, 8. Potsdam, Deutschland

V.Sopov, H.-B. Fisher, A. Usherov-Marshak

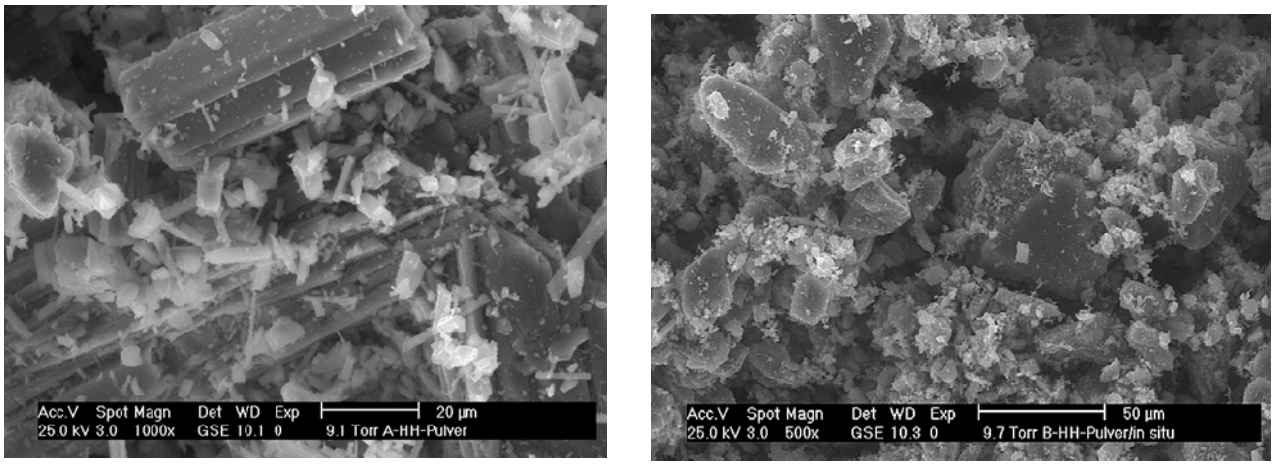
CALORIMETRY IN THE STUDY AND PRACTICE OF GYPSUM BINDERS

Hemihydrate calcium sulfate - is a widespread binder, hardening processes which, beginning with Le Chatelier [1], serve as a "model" of hydration of different binders due to their relative simplicity compared with the complicated multi-component cementitious materials.

However, modern methods of structural crystallography [2] demonstrate that gypsum binders, except the chemically pure, represent multiphase materials. The composition of gypsum binders is unstable and depend on technological parameters of preparation of (temperature, pressure, etc.), as well as time and storage conditions.

As α - and β-hemihydrate of calcium sulfate are significantly different from each other in properties, which is caused, first of all, by the technology of their production (temperature, pressure). With the increasing of the temperature and the decreasing of the water vapor pressure crystal sizes are reduced.

Structural differences between forms $CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$ are related to the specific surface area, crystallite size and crystallinity (alpha hemihydrate crystals are well developed, beta hemihydrate - pseudo crystallinity) [3, 4] (Fig. 1).



a) b)

Figure 1 - SEM micrographs of α- (a) and β-modification (b) $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$

Due to the higher density of the crystals α-hemihydrate they harden slowly. This can be seen at the water solubility and pony-adjoint heat generated during the hydration. Hardened α-hemihydrate due to the lower water demand and low porosity has higher strength.

Significant impact on the property of multiphase gypsum binders have the heterogeneity of raw materials, heat treatment conditions, the rate and duration of the process (Table 1).

Keep in mind that calcium sulfate hemihydrate can be obtained not only by firing $CaSO_4$•2 H_2O, and as a result of aging anhydrite binders [5].

Table 1 - Characteristics of calcium sulfate hemihydrate

Characteristics	Varieties of calcium sulfate hemihydrate			
Sample number	1	2	3	4
Title	α- calcium sulfate hemihydrate [1]	α- calcium sulfate hemihydrate	β- calcium sulfate hemihydrate	β- calcium sulfate hemihydrate
Chemical formula	$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$			
Starting material	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4$
Technological regime (time, temperature)	industrial, firing	8hours/130°C, aging	8hours/120°C, firing	3hours/250°C, aging
Phase composition, M-%				
п.п.п. (350°C)	6,26		5,79	6,94
Free water (40°C)	0,05		0,00	1,38
Hemihydrate	98,38		79,44	83,47
Anhydrite III	0,00		15,11	0,00
Sparingly soluble anhydrite	1,05		0,00	11,12
Insoluble anhydrite	0,00		0,00	2,26
Dihydrate	0,49		4,11	1,77

Thermokinetic analysis of the processes of hydration of gypsum binders allows to distinguish characteristic stages of these reactions, to assess the impact of technological factors and physical and mechanical properties. To study the kinetics of heat semi-aquatic calcium sulfate almost all methods of calorimetry are used.

The purpose of this study is the emphasis on high information capacity of the methods of calorimetry for study the kinetics and thermodynamics of gypsum binders.

[1] Be aware that the names of the samples are given on the component contained in large quantities.

Differential isothermal calorimetry.

It is known that hydration $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ is a process with a large heat release. Naturally, the speed and amount of heat released is the result of complex chemical and physical-chemical transformations. Regardless of the mechanism of hydration and binding course of individual stages (dissolution, diffusion, chemical reaction, nucleation, crystallization, etc.), the thermal effect - $Q=f(\tau)$ at the phenomenological level reflects the overall energy balance of the process. Heat rate $dQ/d\tau = f(\tau)$ releases the overall rate of transformation and the characteristic periods of hydration. The thermal kinetics of heterogeneous reactions include induction, fast and slow periods [6]. Often, as in the case of hydration of β-hemihydrate of calcium sulfate the induction period is absent (Fig. 2).

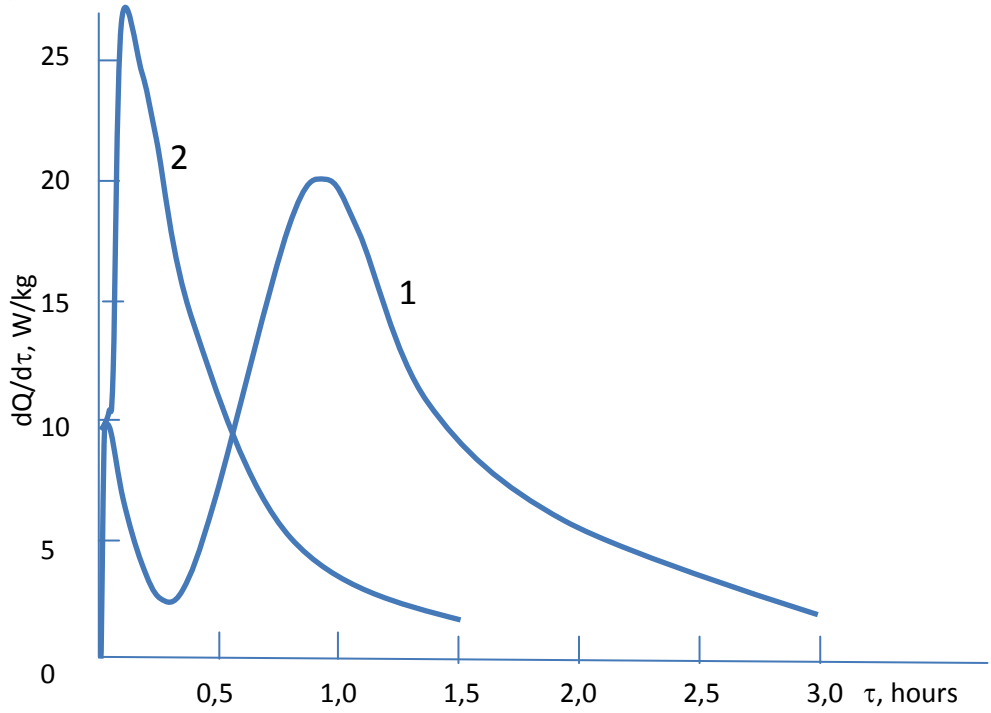


Figure 1 - Typical thermokinetic dependence of hydration α - (1) and β-hemihydrate (2) calcium sulfate

Depending on the main thermokinetic - $dQ/d\tau = f(\tau)$ α-hydration $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ (Fig. 2) shows a significant first exothermic effect of the initial interaction. Induction period indicates the non-intensive generation and accumulation of embryos. Then a stormy crystallization of dehydrate comes and the transition to the accelerated stage of hydration. Slowing the pace of heat is caused by using up the reagent. The absence of an induction period of hydration on thermokinetic dependency β- $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ is caused by to its high reactivity.

In the 80 years of last century the problem of hydration of the semi-aquatic gypsum, a description of the kinetics of the conceptual mathematical basis, has been the subject of many studies [7-10]. The fundamental kinetic of the degree

of transformation - $\alpha=f(\tau)$ were used. The position of the maximum conversion is α_{max}, received during τ_{max}, they are hypothetically determined by the ratio of the velocity of dissolution and crystallization. The legality of crystallization «of mortar through» scheme of hydration clearly imposes.

It is important that the interpretation of the results was not only theoretical but also practical significance, because it can be compared to the benchmark to evaluate the role and influence of the composition, particle size and technological factors.

The study of the influence of firing temperature in the production of semi-aquatic calcium sulfate on the kinetics of hydration shows that the decrease of temperature (Fig. 3) from 180 (1) to 120 ° C. (2) with equal specific surface area and values of the normal density leads to an acceleration of the processes of hardening. The degree of hydration for 1.5 hours is the same.

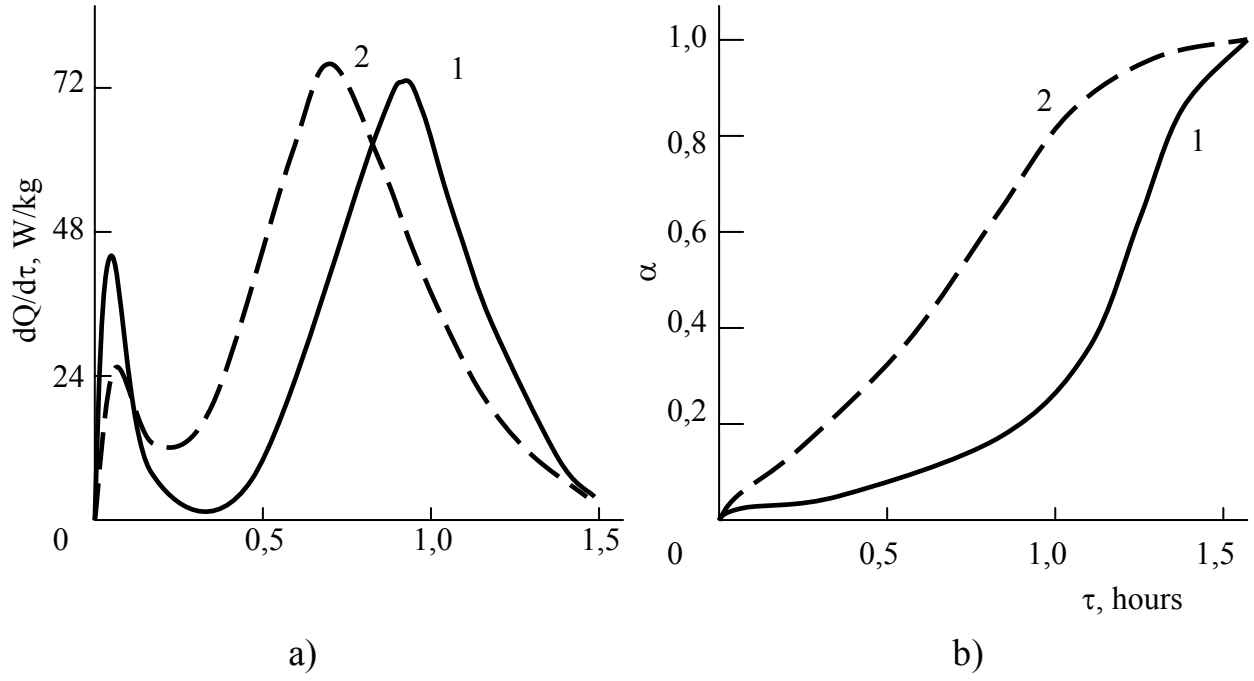


Fig. 3 - Effect of cooking temperature on the rate of heat a) and the degree of hydration b) semi-aquatic calcium sulfate

It is clear that the low of the firing temperature increases the reactivity of $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

The effect of the method of obtaining $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ on the nature of heat during hydration is shown in Figure 4.

As shown at the from Figure 4, β-hemihydrate calcium sulfate obtained by, the aging of anhydrite, is less reactive than the one obtained by firing dihydrate. This is reflected in lower heat release rate. The timing of the maximum velocity increased from 0.37 to 0.63 h. The value of the maximum decreased from 95.5 to 49.2 W / kg.

α-hemihydrate, obtained as a result of aging, on the contrary hydrates more rapidly. However, for both modifications is characteristic the reducing the total heat of hydration of the samples obtained as a result of aging.

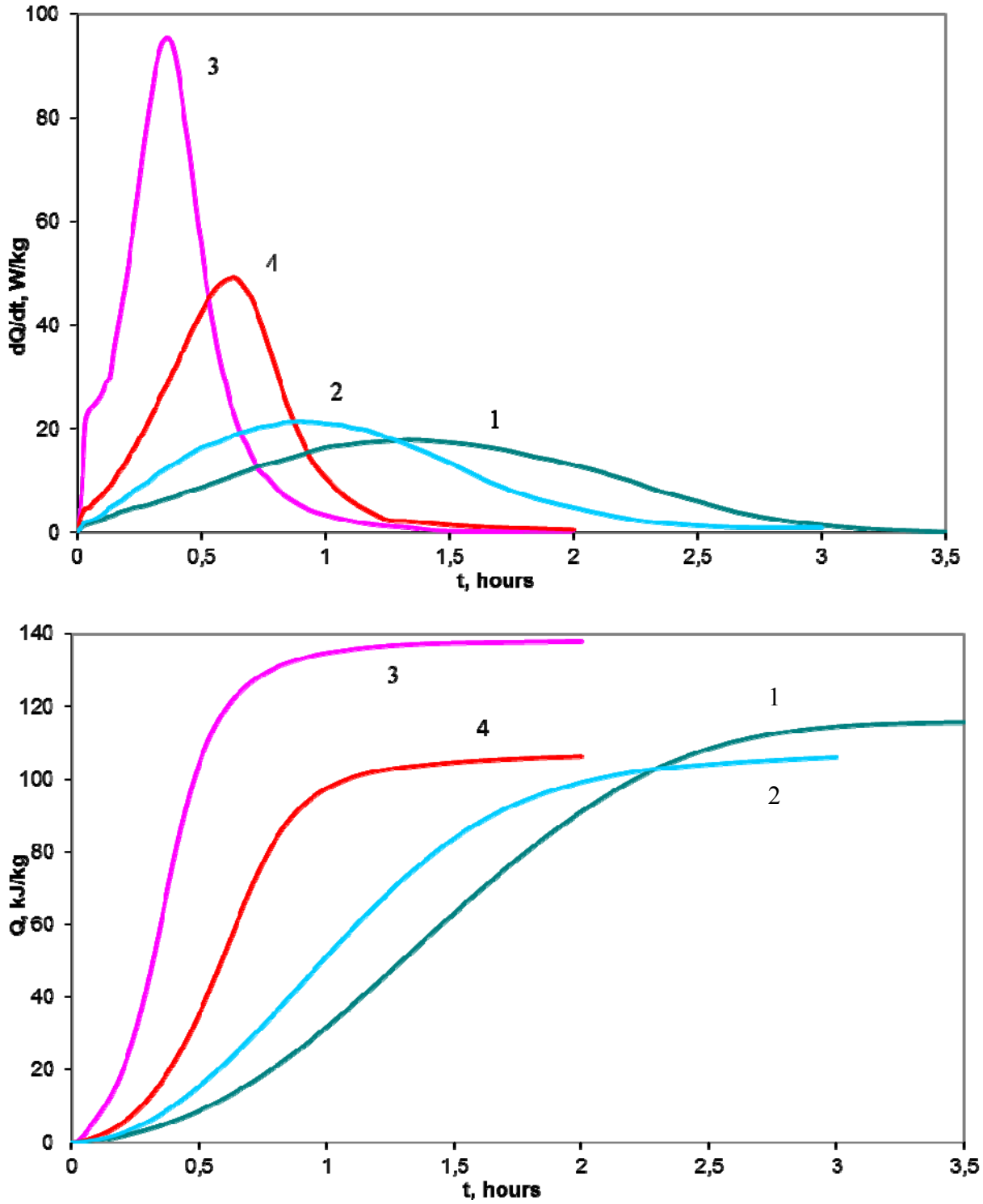


Fig. 4 - Heat of hydration in gypsum binders

a) The rate of heat release, and b) heat of hydration (designations correspond to Table 1)

Differential scanning calorimetry

Thermodynamic calculation processes of calcium sulfate hemihydrate is based on the definition of the Gibbs energy, which characterizes the preference of the corresponding reactions.

Method of calculation based on the equation:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o . \quad (1)$$

Dependence ΔH_T^o and ΔS_T^o on temperature expressed by the equations:

$$\Delta H_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT ,$$

$$\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT .$$

Consequently

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o = \int_{298}^{T} \Delta C_p dT - \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT . \quad (2)$$

After substituting in equation (2) and integration values ΔC_p it is got the temperature dependence to calculate the Gibbs energy at any temperature.

The key point, therefore, is to determine the dependence $C_p=f(T)$. To find this dependence we can use the method of differential scanning calorimetry (DSC).

After the experimental determination of heat capacity it is cleared the dependence $C_p=f(T)$, which is then approximated by a polynomial form aT^2+bT+c. The resulting equation approximation is substituted into the equation $\Delta H_T^o = \int_{298}^{T} \Delta C_p dT$ and is determined by the values of ΔH. ΔS is the integration depending $C_p=f(T)$ from equations $\Delta S_T^o = \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p dT}{T}$.

Results of the determination of thermodynamic state functions of calcium sulfate hemihydrate, obtained in various ways (Table 1) are shown in Fig.5-6. From a thermodynamic point of view the β-hemihydrate is the least ordered, obtained by aging (Fig. 5).

Analysis of the Gibbs energy changing at different ways of obtaining $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ shows (Fig. 6) that the aging of gypsum binders are spontaneous (Gibbs energy decreases). The value of Gibbs energy for all samples $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ is practically identical.

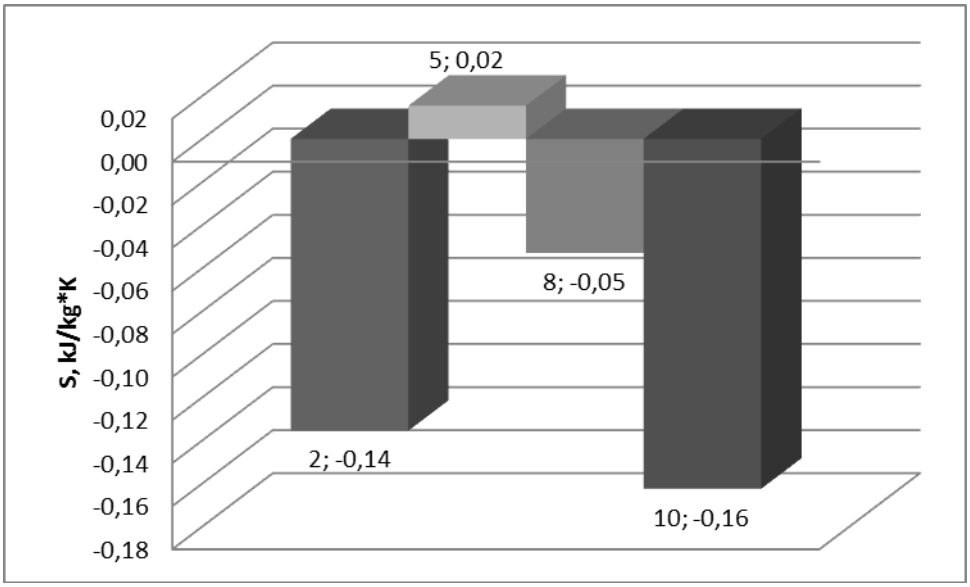


Figure 5 - Dependence of entropy on the method of production and forms $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ (numbers correspond the to sample number and value of the entropy)

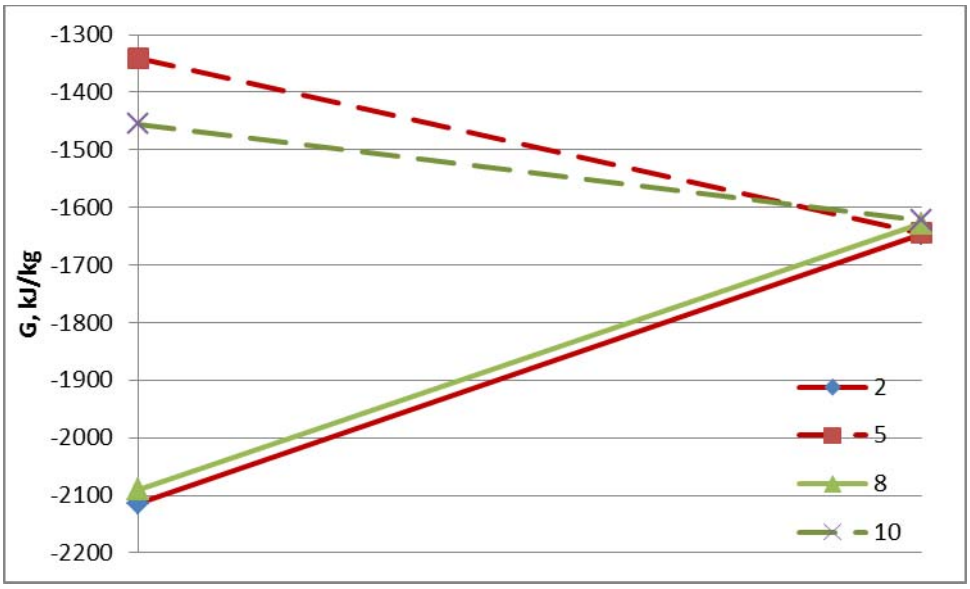


Fig. 6 - Gibbs energy change upon receipt $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$

Conclusion

Thus, the material of the report underscores the ability of the methods of calorimetry in studies of gypsum binders and practical application for assessing of the quality $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

Literature

1. Le Chatelier H. *Experimental Researches on the Constitution of Hydraulic Mortars*, VcGraw Publ. Co., New York, 1905.

2. Young R.A. The Rietveld Method. Oxford: University Press, 1995. – 298 p.
3. Морева И.В., Медяник В.В., Соколова Ю.А. Композиционные гипсовые вяжущие в современном строительстве: учебное пособие. М.: ГАСИС, 2004. - 85 с.
4. Lager G.A., Armbruster Th., Rotella F.J., Jorgensen J.D., Hinks D.G. A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$: hemihydrate $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, and γ- $CaSO_4$// American mineralogist, 1984. – Vol. 69. – pp. 910-918.
5. Fischer H.-B.; Nowak, S.; Müller, M.: `Alterung` von Calciumsulfaten, ibausil Tagungsband 1, Weimar 2006, S. 1-0717 – 1-0731.
6. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. Харьков: «Факт», 2002. – 184 с.
7. Smiller K. Types of plaster: their couses and practical significance. // Journ. Appl. Chem. Biotechn., 1974. – 26. – pp. 379-385.
8. Ridge M., Beretka H. Calcium sulphate Hemihydratate and its Hydration./ Rev. Pure and Appl. Chem., 1969, No 17.
9. Murat M., Karmazsin E. Cineteque d'hydratation des sulphates de Calcium semihydrates/ Collogus Intern. RILEM "Sulphates de calcium et Mater. Derives. Saint-Remy.- pp. 205-216.
10. Combe E., Smith D. Kinetics of hydration of Calcium Sulphate Hemihydrate. / Journ. of Appl. Chem. and Biotechn., 1970, 20, 29. – pp. 287-292.

Pritzel, Christian; Trettin, Reinhard

Herstellung von Beta-Halbhydrat im Labor

Abstract:

Die Herstellung von Beta-Halbhydrat erfolgt technisch durch das Erhitzen von Calciumsulfat-Dihydrat. Um den Vorgang der Entwässerung besser zu verstehen wurde der Vorgang mit verschiedenen Methoden untersucht. Es ist unter Anderem wichtig herauszufinden, bei welcher Temperatur abgebundene calciumsulfatbasierte Bindemittel für weitere Untersuchungen getrocknet werden können, ohne das eine Entwässerung zu erwarten ist.
Der Vorgang der Wasserabgabe wurde im Labor an verschiedenen natürlichen und technisch hergestellten Dihydraten untersucht. So wurden Marienglas, Fasergips und aus Halbhydrat hergestellte Gipskristalle unter dem Lichtmikroskop (LM) mit Hilfe einer speziellen heizbaren Messzelle von Mettler Toledo entwässert. Hier konnte genau beobachtet werden, an welchen Stellen der Kristalle die Wasserabgabe beginnt. Des Weiteren wurde die thermische Dehnung eines natürlichen Gipskristalls in drei kristallographischen Richtungen bestimmt. Hierbei wurden an Fasergips in und gegen die Faserrichtung, an Alabaster sowie an verschiedenen technischen Gipsen dilatometrische Messungen durchgeführt.
Dadurch konnte herausgefunden werden, dass die thermische Dehnung von der kristallographischen Richtung abhängig ist. Außerdem konnte ein Einfluss der Kristallmorphologie auf die thermische Dehnung technischer Gipse nachgewiesen werden. Die Stücke des natürlichen Gipses wurden ebenso mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht wie die Marienglasstücke aus der Lichtmikroskopie. Hierbei konnte unter anderem eine faserartige Struktur in den getrockneten Naturgipskristallen gezeigt werden. Die Entwässerung verschiedener Gipsproben wurde zusätzlich mit Hilfe simultan thermischer Analyse (STA) verfolgt, um den Zeitpunkt der Wasserabgabe mit der Dilatometrie (DIL) korrelieren zu können.

Einleitung:

Beta-Hemihydrat wird technisch zwischen 130°C und 180°C hergestellt. Aus der Literatur sind Laboruntersuchungen bekannt, bei denen es schon ab 45°C zu einer Entwässerung des Dihydrats gekommen ist. Daher sollte mit den folgenden Untersuchungen dargestellt werden, nach welcher Zeit es bei einer bestimmten Temperatur zu einer Teildehydratisierung des Dihydrats mit einem nachweisbaren Einfluss auf die Morphologie kommt. Aus diesem Grunde wurden verschiedene natürliche und technische Gipse in einer Mikroskopieheizzelle der Firma Mettler Toledo Typ FP82D bei 150facher Vergrößerung zeitabhängig untersucht. Hierzu wurden Proben bei konstanter Temperatur über einen längeren Zeitraum beobachtet oder mit einem Kelvin pro Minute von 60°C bis 160°C aufgeheizt. Die Ergebnisse werden anhand von zeitabhängigen Einzelaufnahmen dargestellt und liegen auch in Form von Filmen vor. Außerdem wurden verschiedene thermoanalytische Verfahren eingesetzt.

Ein natürlicher Dihydratkristall wurde entlang der kristallographischen Achsen im Dilatometer eingespannt und entwässert, Fasergips in Faserrichtung und gegen die Faserrichtung wurde ebenso gemessen, zusätzlich wurde die Messung noch an einem Stück Alabaster durchgeführt. Um die Wasserabgabe verfolgen zu können wurde mit demselben Temperaturprogramm wie bei der Dilatometrie eine thermogravimetrische Messung durchgeführt. Die so getrockneten Proben wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops näher betrachtet.

Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion:

Mit Hilfe der Lichtmikroskopie wurden zunächst die Entwässerung einzelner Kristalle, bzw. Stücke Fasergips oder Marienglas während des Aufheizens von Raumtemperatur bis auf 150°C, bei einer Heizrate von 1 K pro Minute untersucht. Die ersten Änderungen wurden bei 103°C sichtbar. Die Kristalle beginnen sich von den Spitzen her weiß zu verfärben. Bei schwalbenschanzförmigen Kristallplättchen beginnt die Verfärbung etwa bei derselben Temperatur. In den Abbildungen 1 bis 3 ist dieser Sachverhalt für die Kristallplättchen sichtbar. Abbildung 1 zeigt die Probe zu Beginn der Messung, Abbildung 2 bei 103°C und Abbildung 3 bei 150°C.

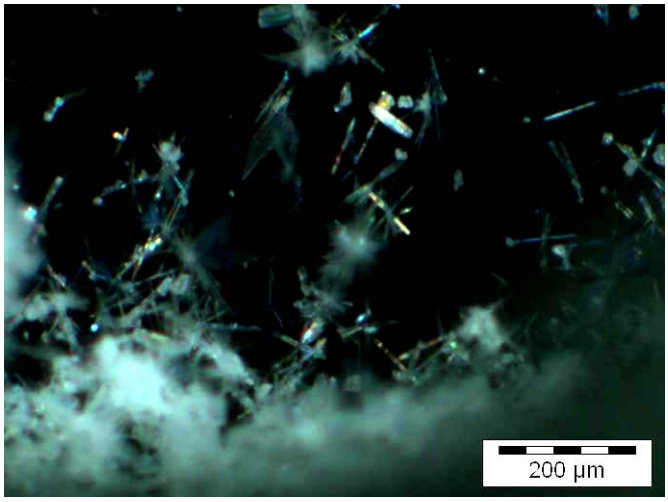


Abb. 1: Dihydratkristalle bei Raumtemperatur

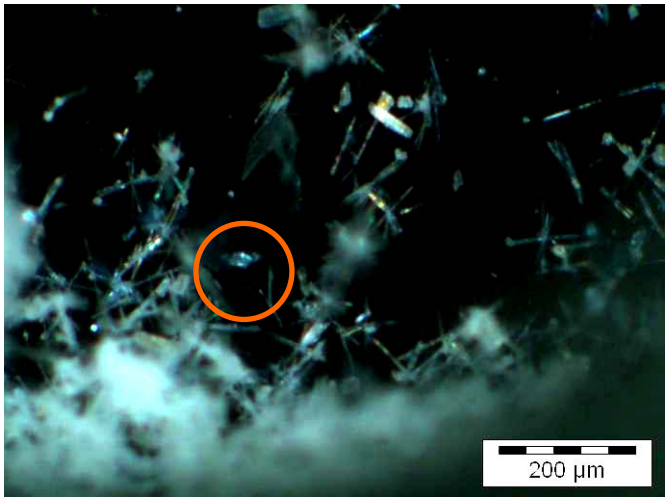


Abb. 2: Dihydratkristalle bei 103 °C; erste Veränderungen siehe roter Kreis

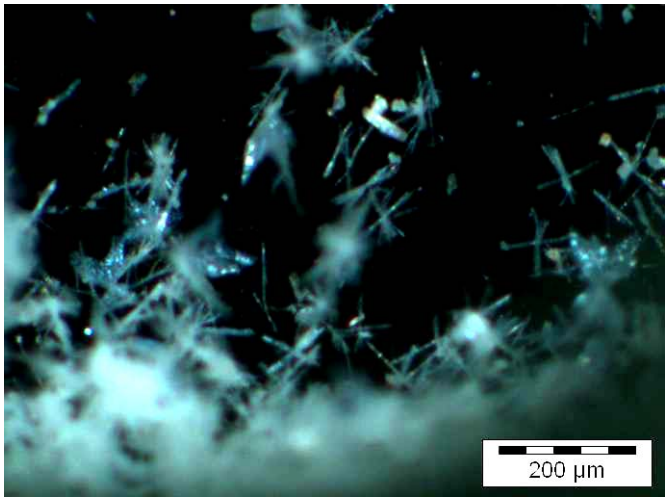


Abb. 3: Dihydratkristalle bei 150°C

Auch bei Fasergips zeigen sich bei identischem Versuchsaufbau bei ca. 105°C die ersten Veränderungen. Dies geht aus den Abbildungen 4 bis 6 hervor.

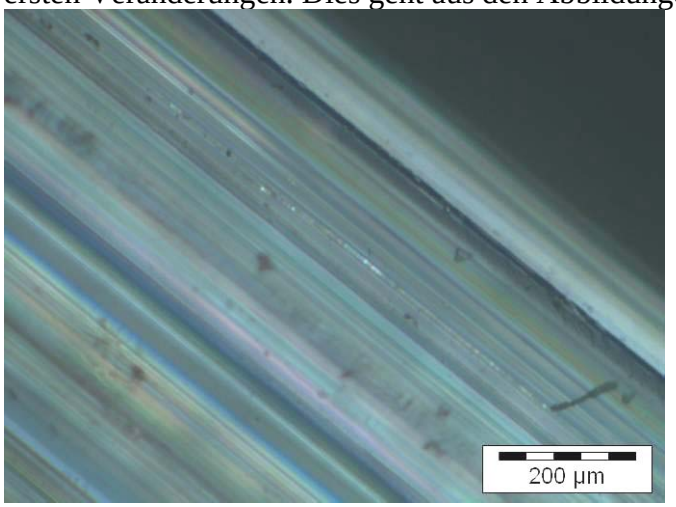


Abb. 4: Fasergips bei Raumtemperatur

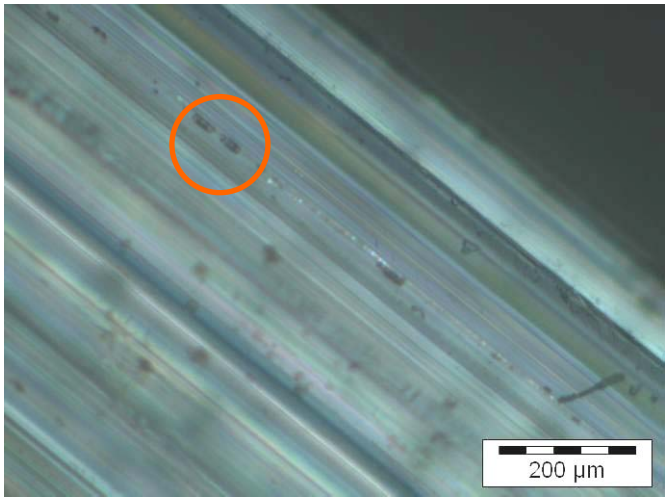


Abb. 5: Fasergips bei 105 °C; erste Veränderungen siehe roter Kreis

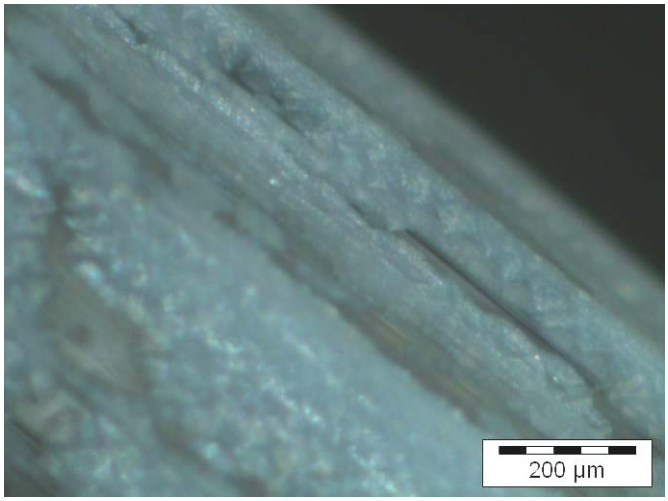


Abb. 6: Fasergips bei 150°C

In den Abbildungen 4 bis 6 konnte der Entwässerungsprozess von Fasergips optisch dargestellt werden. Vergleichbare Bilder ergeben sich auch für Mareinglas, je nach Herkunft schwankt die Temperatur bei der erste Veränderungen festgestellt werden können um einige Grad. Dieser Effekt tritt sicher auch bei den übrigen Fasergips oder Gipskristallen ein, allerdings wurden hier nur wenige Proben untersucht. Einige Aufnahmen von Marienglas bei verschiedenen Temperaturen werden in den Abbildungen 7 bis 9 gezeigt. Aus Abbildung 8 und 9 geht hervor, dass die Entwässerung, ähnlich wie Auflösung von Marienglas, an Schwachstellen im Kristall, z.B. Rissen, beginnt.

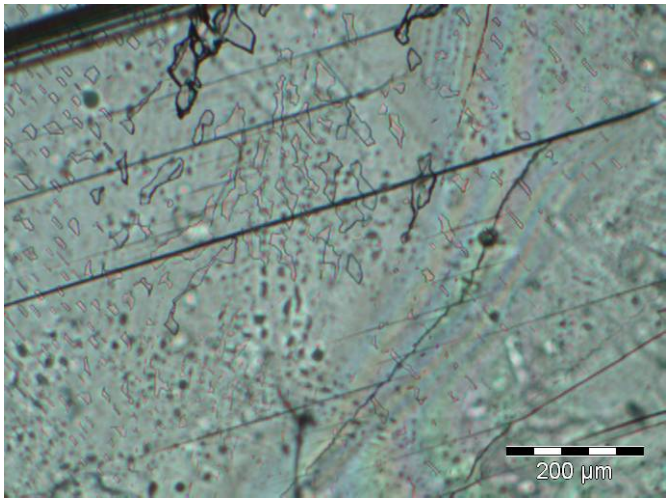


Abb. 7: Marienglas bei Raumtemperatur

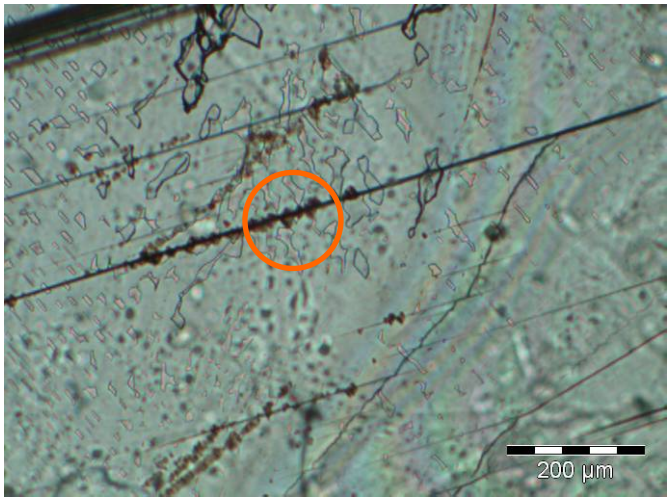


Abb. 8: Marienglas bei 105 °C; erste Veränderungen siehe roter Kreis

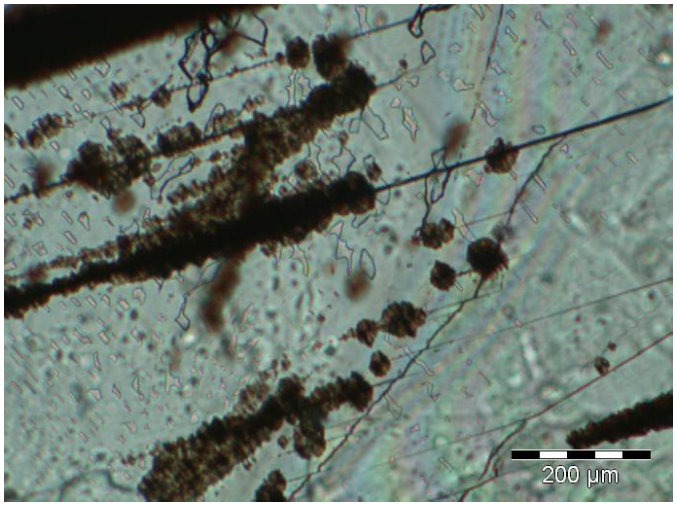


Abb. 9: Marienglas bei 150°C

Um den Entwässerungsvorgang genauer untersuchen zu können wurden weitere Mareinglasstücke isotherm bei verschiedenen Temperaturen vermessen. In den Abbildungen 11 und 12 werden die Ergebnisse für eine Messung bei 90°C dargestellt, in den Abbildungen 13 und 14 die bei 95°C.
Bei 90°C traten erste Veränderungen nach ca. 390 Minuten auf, bei 95°C nach 190 Minuten.

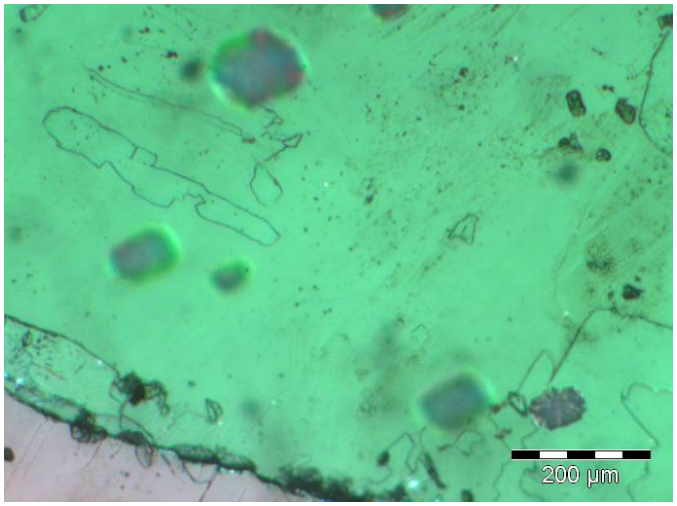


Abb. 11: Marienglas 500 Minuten nach Messbeginn bei 90°C

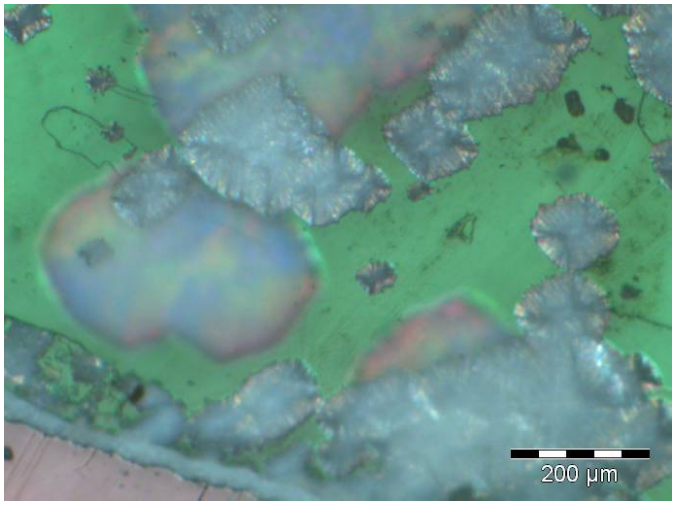


Abb. 12: Marienglas 750 Minuten nach Messbeginn bei 90°C

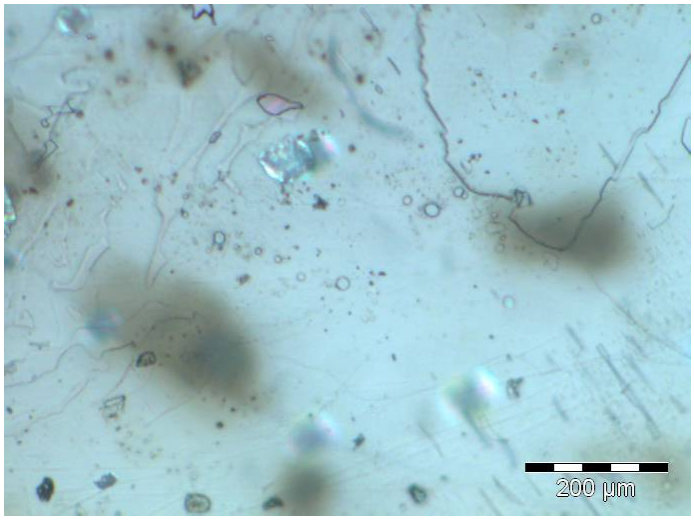


Abb. 13: Marienglas 200 Minuten nach Messbeginn bei 95°C

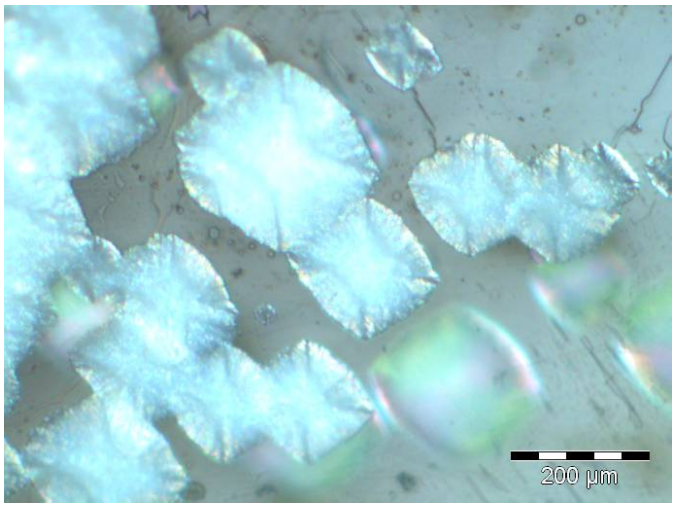


Abb. 14: Marienglas 300 Minuten nach Messbeginn bei 95°C

Die so getrockneten Proben wurden mit Carbon-Kleber auf einen Probenträger für die Rasterelektronenmikroskopie geklebt, mit Gold besputtert und näher betrachtet. Ergebnisse sind in den Abbildungen 15 und 16 zu sehen.
Aus diesen Aufnahmen ist ersichtlich, dass die Gipsoberfläche bei der Entwässerung aufplatzt und viele kleine Fragmente entstehen. Dies sorgt dafür, dass Beta-Halbhydrat zumeist sehr fein ist und schnell reagiert.

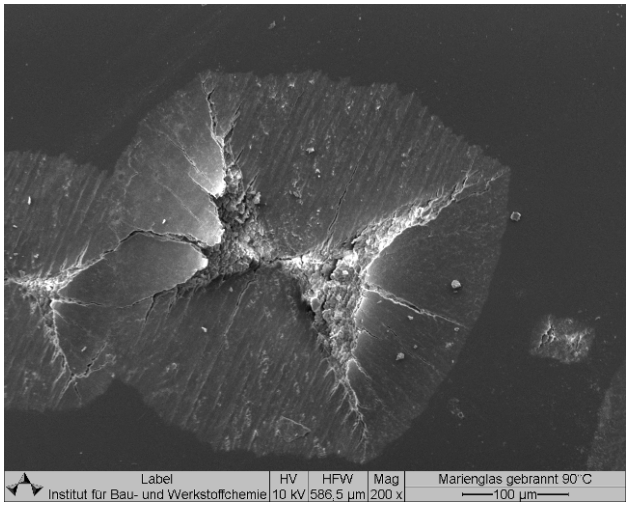


Abb. 15: Marienglas entwässert bei 90°C für 800 Minuten, Rasterelektronenmikroskopie

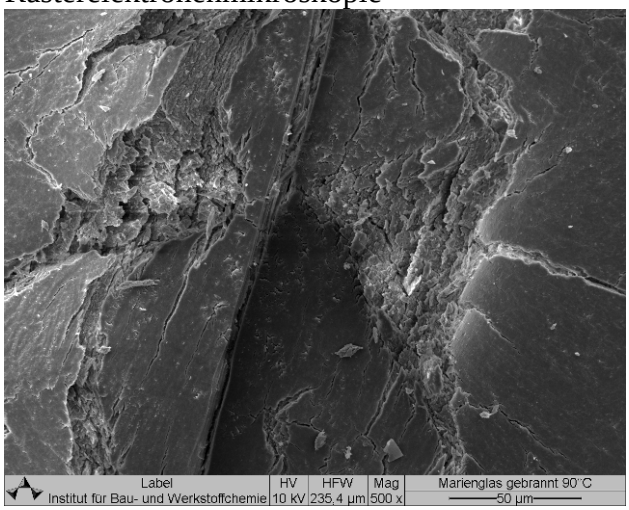


Abb. 16: Marienglas entwässert bei 90°C für 800 Minuten, Rasterelektronenmikroskopie

Zur Dilatometrie wurden aus einem natürlichen Dihydratkristall zunächst Stäbe entlang der kristallographischen Achsen herauspräpariert deren Länge ca. 20 bis 25 mm und einer Kantenlänge von ca. 10 bis 12 mm entsprach. Diese Proben wurden in ein Dilatometer überführt und mit 0,5 K pro Minute aufgeheizt. Mit derselben Heizrate wurde eine simultanthermische Analyse an einem großen Stück des Kristalls durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 17. Mit Hilfe der thermischen Analyse konnte gezeigt werden, dass die thermische Dehnung der einzelnen Kristallachsen unterschiedlich groß ist. Eine Verringerung der thermischen Dehnung die mit einer Änderung im Kristallgitter einhergeht erfolgt ebenfalls nicht für alle Achsen zum gleichen Zeitpunkt. Zu Beginn der gemessenen Stufe im Dilatometriesignal hat die Probe bereits ca. 6,8% Wasser abgegeben. Daraus folgt, dass dieses Wasser abgegeben werden kann ohne eine wesentliche Änderung im Kristallgitter hervorzurufen.

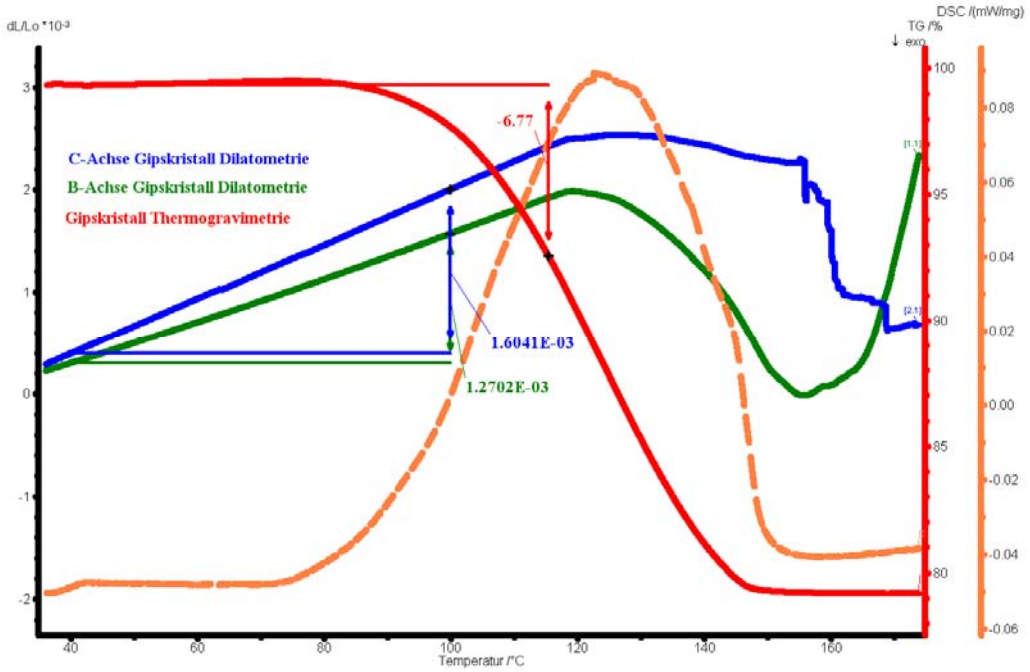


Abb. 17: Thermische Analyse eines Gipskristalls

Die im Dilatometer gemessenen Proben wurden ebenfalls mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Abbildung 18 zeigt ein typisches Ergebnis. Deutlich erkennbar sind faserartige Strukturen entlang der C-Achse. Dies deutet darauf hin, dass bei der langsamen Befeuchtung eine Art Fasergips entsteht. Fasergips als Sekundärgips ist in der Literatur beschrieben [1]. In der Natur laufen die Wasserabgabe und Aufnahme sehr langsam ab, wodurch größere Kristalle mit weniger Fehlern entstehen als im Labor. Zum Vergleich folgt in Abbildung 19 eine REM-Aufnahme eines Fasergipses.

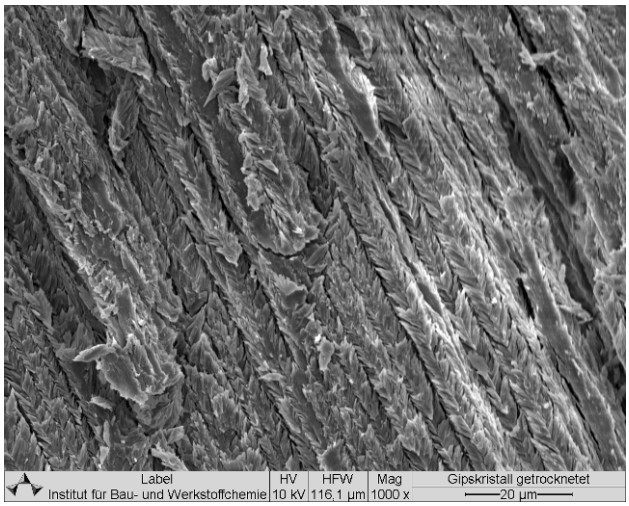


Abb. 18: Gipskristall entwässert, Rasterelektronenmikroskopie (REM)

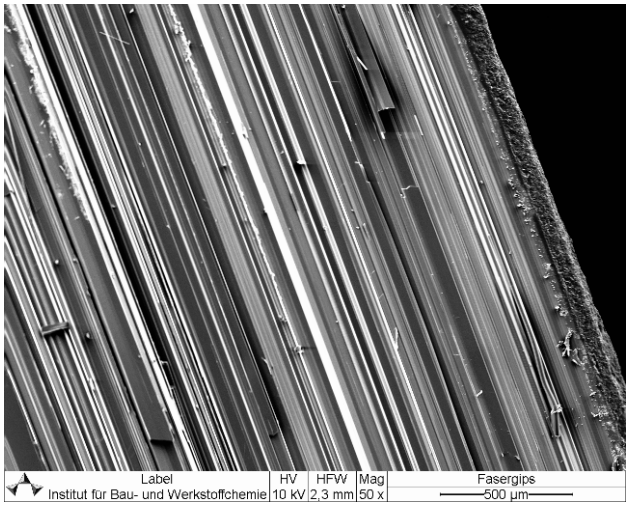


Abb. 19: Fasergips, Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Deutlich sind bei der Aufnahme des Fasergipses die einzelnen Fasern erkennbar.

Zusammenfassung:

Die Dehydratation von natürlichen Gipsen beginnt bevorzugt an Defekten im Kristall und breitet sich von dort aus unterschiedlich schnell aus. Die Starttemperatur der Wasserabgabe schwankt teilweise. Die Gründe hierfür sind in der Defektdichte und in der Art und Menge der Verunreinigungen des Ausgangsgipses zu suchen. Durch die Entwässerung brechen die Kristalle auseinander und bilden teilweise zerfaserte, federartige Strukturen aus. Das entstehende Produkt weist viele Fehlstellen auf, wodurch die Löslichkeit zusätzlich zur oft hohen Feinheit beschleunigt wird. Über diese schnelle Auflösung des Halbhydrates lässt sich auch die schnelle Hydratation von Beta-Halbhydrat erklären. Durch das Aufbrechen der Oberfläche von Marienglas entstehen oft charakteristische Formen wie sie in Abbildung 15 zu sehen sind. Die thermische Dehnung von Dihydrat ist abhängig von der kristallographischen Richtung.

Literatur:

[1] Mineralien Magazin; Heft 9 September 1981; Kosmos-Verlag; Stuttgart 1981
[2] Trettin, R.; Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von $CaSO_4*2H_2O$;
1. Marburger Gipstagung; 1996

Verfasser:

Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

trettin@chemie.uni-siegen.de

Pritzel, Christian; Trettin, Reinhard

Morphologie von Gipskristallen in Natur und Technik

Abstract:

Natürliche Gipskristalle weisen viele verschiedene Morphologien auf. So werden z.B. in Kanada oder Peru glasklare, bzw. goldgelbe schwalbenschwanzförmige Zwillinge gefunden, während z.B. aus China oder Mexico lange klare Gipskristalle bekannt sind. Solche verschiedene Morphologien lassen sich auch in technischen Gipsen nachweisen. So wurden viele dieser Morphologien mit Hilfe der Lichtmikroskopie (LM) und der Rasterelektronenmikroskopie (REM) gefunden und es konnte festgestellt werden, dass diese Morphologien durch verschiedene Zusätze erzeugt werden können.
Diese Morphologien haben einen wesentlichen Einfluss auf technische Eigenschaften von Gipsbindern. Daher ist es interessant, eine Zusammenfassung der real gefundenen und in Victor Goldschmidts Atlas der Krystallformen [1,2,3] beschriebenen Morphologien mit denen zu vergleichen, die in technischen Produkten vorkommen.

Einleitung:

Für Calciumsulfat-Dihydrat existieren nicht nur viele verschiedene Synonyme, wie z.B. Marienglas, Selenit, Alabaster Gipsspat oder Gips, es finden sich auch die verschiedensten Morphologien in der Natur. Victor Goldschmidt beschrieb Gips schon 1918 mit über 150 Abbildungen. Da die Morphologie von Gipskristallen einen wesentlichen Einfluss auf die Produkteigenschaften von sulfatbasierten Bindemitteln hat, sollen im Folgenden einige Morphologien die in der Natur und in technischen Gipsen verglichen werden. Calciumsulfatdihydrat kommt Weltweit in verschiedenen Erscheinungsformen vor einige Besonderheiten der verschiedenen Vorkommen werden anhand von Beispielen beschrieben.

Experimentelles:

Die schematischen Abbildungen wurden aus der Literatur [1] entnommen. Lichtmikroskopische Aufnahmen sind bei der in situ Lichtmikroskopie teilweise unter dem Polarisationsmikroskop entstanden. Der genaue Versuchsaufbau ist in weiteren Beiträgen beschrieben. Für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden die Kristalle zumeist direkt auf dem Probenträger gezüchtet und anschließend mit Gold besputtert. Die natürlichen Gipse wurden aus der privaten Sammlung des Autors fotografiert.

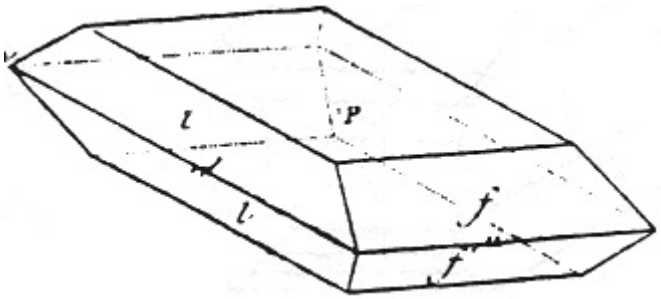


Abb. 1: Figur 9 Gyps Goldschmidt [1]

Bild 2: Gipskristalle aus Müllingen bei Hannover

Solche Plättchen wurden in technischen Gipsen nur selten gefunden.

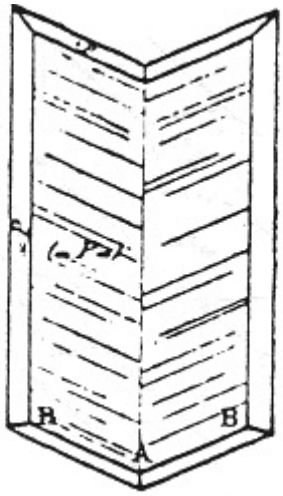


Abb.3: Figur 74 Gyps Goldschmidt [1]

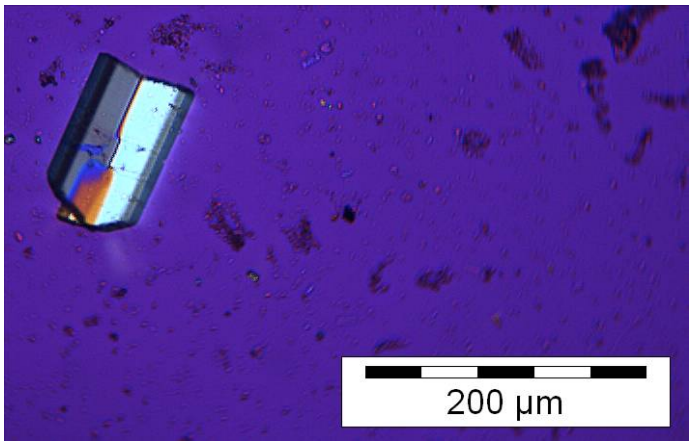


Abb. 4: Polarisationsmikroskopie eines Gipszwillings

Abb. 5: Calciumsulfatdihydrat aus Peru

In Abbildung 5 ist ein Gipskristall mit einer Verfärbung zu sehen. In diesem Fall ist der Kristall orange gefärbt, ähnliche Stücke finden sich in Canada. Auch bekannt sind braune Kristalle wie sie z.B. in Marokko vorkommen oder grünliche, die sich in z.B. Australien finden. Diese Verfärbung sind andere Metallionen wie z.B. Eisen- oder Kupfer-Ionen im Gips zurückzuführen. Selten finden sich auch elementare Metalle wie Kupferstücke im Gips, darüber hinaus findet sich auch oft Sand und selten Teer in Gips eingeschlossen.

Häufig sind auch Spaltflächen in Gipskristallen deutlich erkennbar, so auch in Abbildung 5 (Pfeil).

Abb. 6: Gips aus Oklahoma mit Sandeinschluss

Ein Beispiel für Sand in Gips sind die aus Oklahoma bekannten „Stundenglas“-Kristalle. Abbildung 6 zeigt solch einen Kristall.

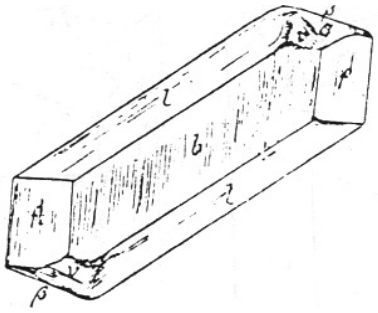


Abb. 7: Figur 127 Gyps Goldschmidt [1]

Besonders häufig finden sich in technischen Gipsen schwalbenschwanzförmige Zwillinge die auch in der Natur auftreten können. Beispiele finden sich in den Abbildungen 8 bis 11.

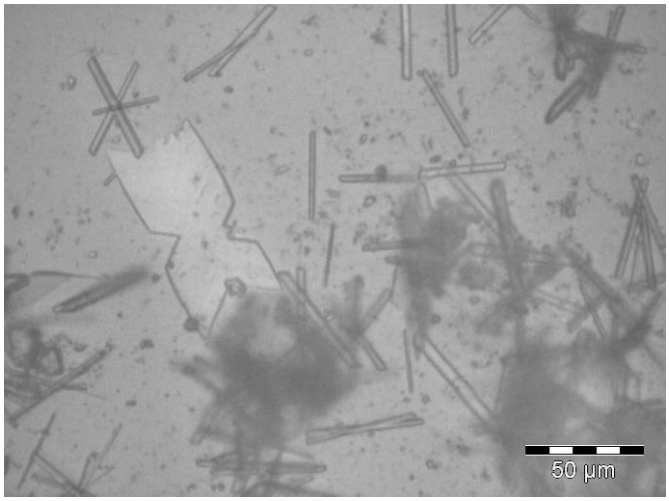


Abb. 8: Schwalbenschwanzförmiger Gipskristall, Lichtmikroskopie

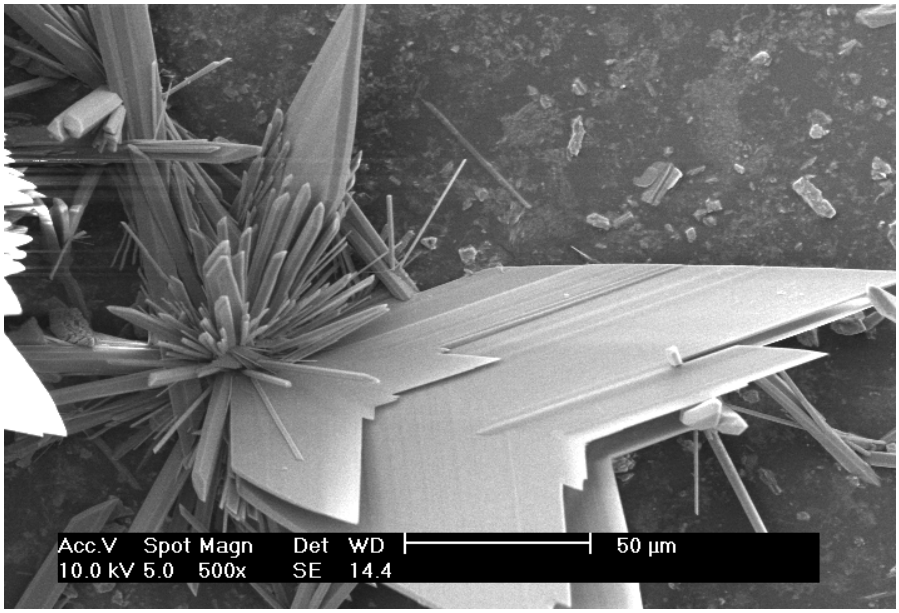


Abb. 9: Schwalbenschwanzförmiger Gipskristall, Rasterelektonenmikroskopie

Abb. 10: Schwalbenschwanzförmiger Gipskristall, natürlich

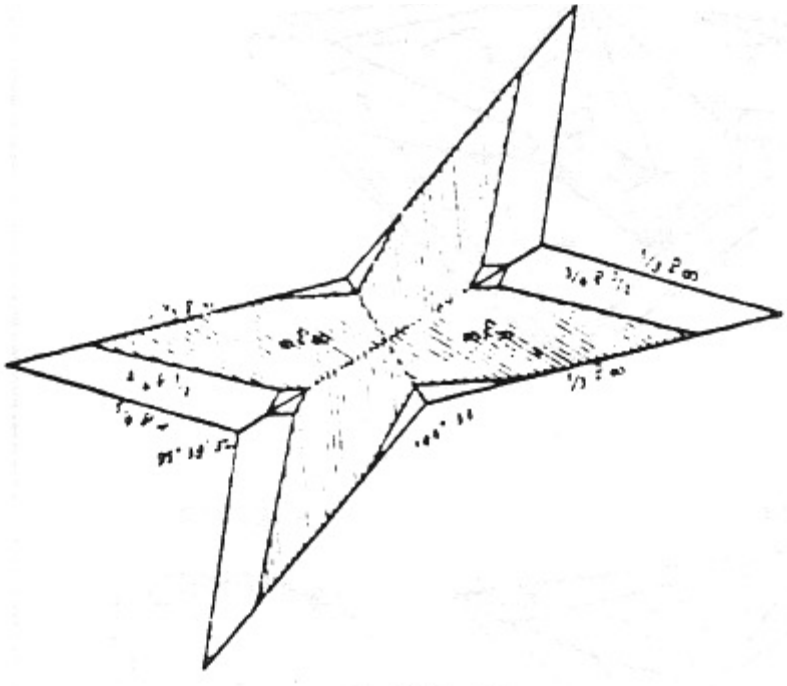


Abb. 11: Figur 93 Gyps Goldschmidt [1]

Technisch finden sich zumeist auch nadelförmige Kristalle. Diese entstehen z.B. mit sehr wenigen Verzweigungen und einem großen Aspektverhältnis durch die Zugabe von Kaliumsulfat zur Reaktionslösung. Beispiele aus Natur und Technik folgen in den Abbildungen 12 bis 15.

Abb. 12: Natürlicher Gips, Nadelförmig, China

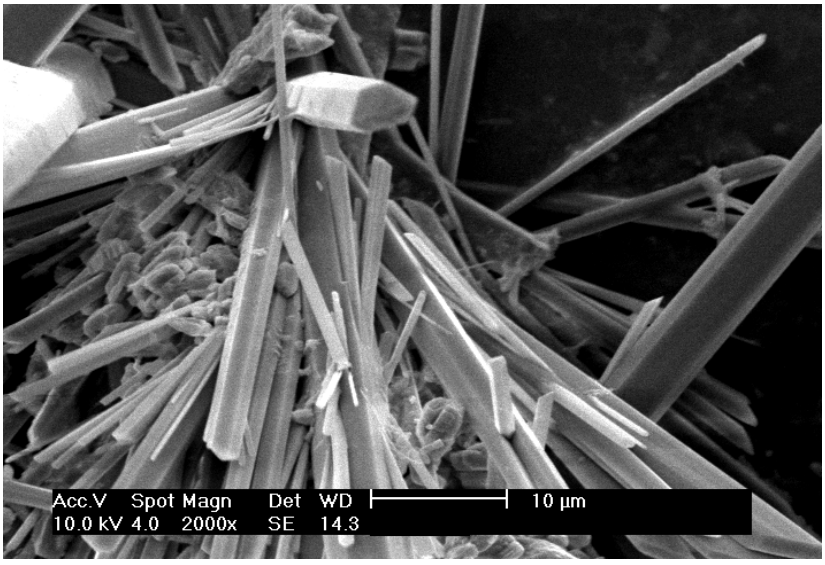


Abb. 13: Nadelförmige Gipskristalle, Rasterelektonenmikroskopie

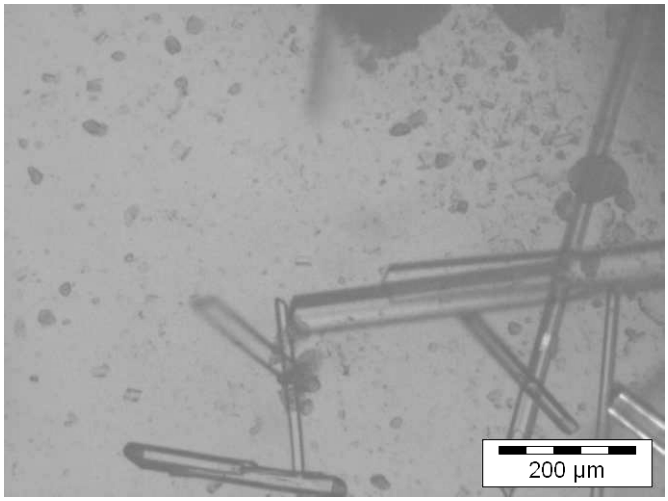


Abb. 14: Nadelförmige Gipskristall ohne Verzweigungen, Lichtmikroskopie

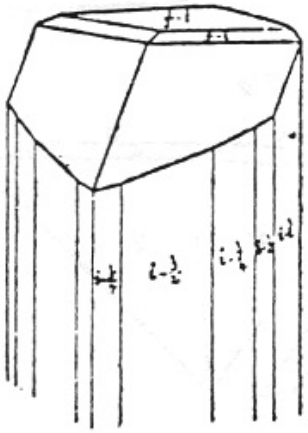


Abb. 15: Figur 142 Gyps Goldschmidt [1]

Solche Kristallnadeln kommen mit verschiedenen Verfärbungen auch in alten Metallminen z.B. in Polen vor. Ein Beispiel folgt in Abbildung 16.

Abb. 16: Mehrfarbige Schichten von Gipsnadeln; Natürlich, Polen

Abb. 16:Gipsblume; Natürlich, Südaustralien

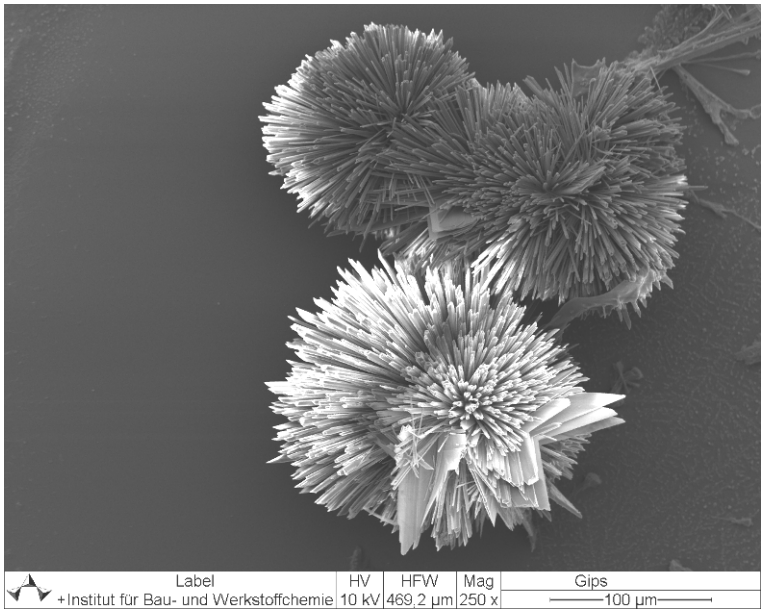


Abb. 17:Gipsblume; aus technischem Gips,
Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Stark verzeigte Kristallnadeln treten in der Technik ebenfalls häufig auf. Beispiele finden sich in den Abbildungen 18.

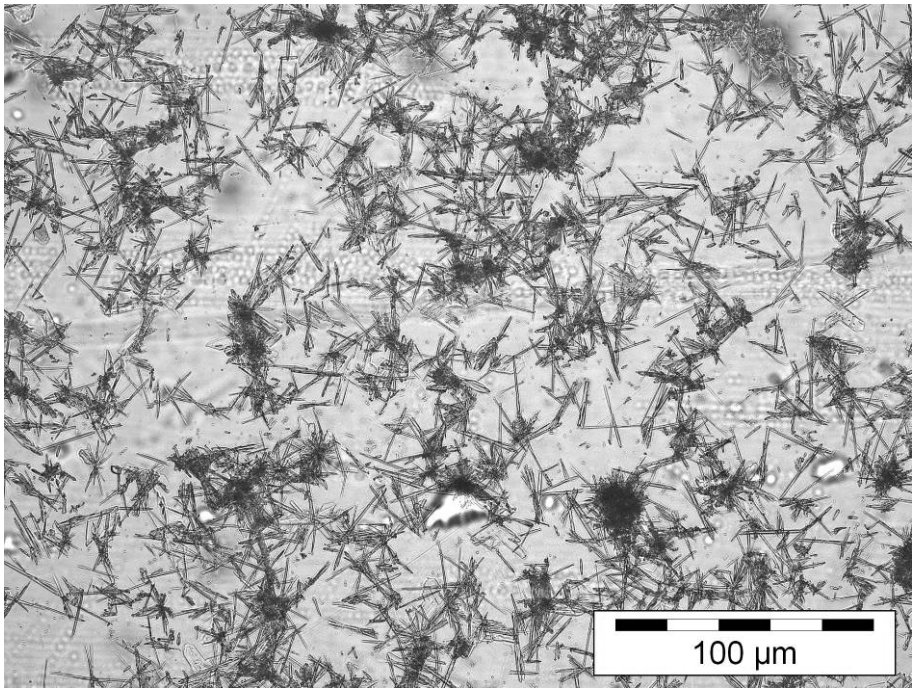


Abb. 18: Stark verzweigte Gipskristallnadeln, Lichtmikroskopie

Beim Eintrocknen von Gips bilden sich an den Oberflächen sowohl technisch als auch in der Natur „Rasen“ von Gipskristallen aus. Zur Veranschaulichung dienen die Abbildungen 19 und 20.

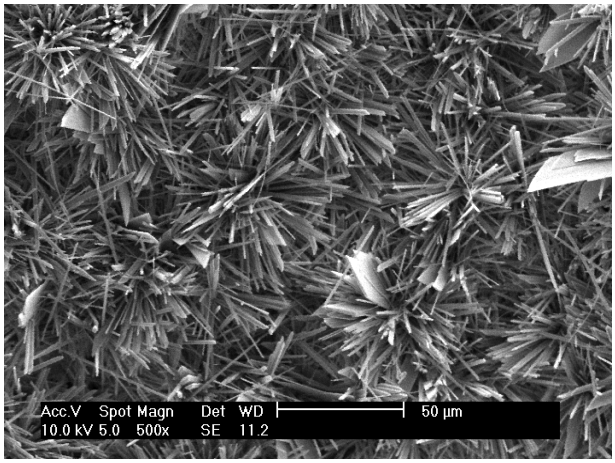


Abb. 19: Gipsrasen (REM)

Abb. 20: Gipsrasen natürlich

Zusammenfassung:

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl in der Natur als auch in technischen Gipsen verschiedene Morphologien vorkommen. Im Wesentlichen treten in technischen Gipsen plättchenförmige Kristalle oder Kristallnadeln auf. Die Kristallnadeln unterscheiden sich in Ihrem Aspektverhältnis, ihren Ausmaßen und der Verzweigungsdichte. Die plättchenförmigen Kristalle weisen oft eine Schwalbenschwanzform auf, deren Enden gelegentlich umgebogen sein können. Selten kommt es zu Plättchen anderer Morphologie, dies kommt vor wenn große Mengen an Zusatzmittel eingesetzt wurden.
Dihydrat kann durch den Einbau von Fremdionen gefärbt werden. Dies tritt in natürlichen Gipsen häufig auf.

Literatur:

[1] Goldschmidt, V.: Atlas der Krystallformen, Verlag C. Winters, 1923, University of Virginia

[2] Erich Offermann; Kristalle und ihre Formen; Band 2: Praktische Kristallmorphologie

[3] Mineralien Magazin; Heft 9 September 1981; Kosmos-Verlag; Stuttgart 1981

[4] Pritzel, C., Emami, M., S., Kowald, T., Trettin, R.; Kristallmorphologie natürlicher Gipse und bei der in situ Messung der Hydratisierung von Calciumsulfatsubhydraten; GDCh Tagung Bauchemie 2007 Siegen

Verfasser:

Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

trettin@chemie.uni-siegen.de

Pritzel, Christian; Trettin, Reinhard

Auflösen von Gipskristallen

Abstract:

Das Auflösungsverhalten von Gipskristallen (Dihydrat) ist im Zusammenhang mit der Entwicklung wasserbeständiger gipsbasierter Bindemittel von besonderem Interesse. Darüber hinaus sinkt die Festigkeit von abgebundenen Gipsbindern erheblich ab, wenn diese durchfeuchtet werden. Die Gründe für diesen Einbruch der Festigkeit sollen ebenfalls näher untersucht werden. Daher wurde die Auflösung von Gipskristallen mit verschiedenen Methoden untersucht. Zunächst wurde die Bildung eines Gipsgefüges *in situ* unter dem Lichtmikroskop (LM) in einer speziellen Messzelle verfolgt. Diese Messzelle ermöglicht reines Wasser durch die Zelle strömen zu lassen. Dadurch kann die Auflösung des Gefüges beobachtet werden. Außerdem wurde die Auflösung eines Gipskristalls und einer Marienglasfläche *in situ* im Hellfeld und mittels Polarisationsmikroskopie (PM) untersucht. Durch die Polarisation kann die Dicke der sich Auflösenden Bereiche festgestellt werden. Hierbei konnte beobachtet werden wo die Auflösung beginnt und welche Gefügestellen besonders leicht gelöst werden können. An einzelnen kleinen Kristallen konnten Ätzgruben mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) nachgewiesen und untersucht werden. Hierdurch werden Aussagen über die Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen ermöglicht. Diese Ätzgruben konnten außerdem mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops (AFM) näher betrachtet werden. Im Zuge dieser Untersuchungen wurde auch das Auflösen verschiedener anderer Salze lichtmikroskopisch untersucht und mit dem des Gipses verglichen. Dies ist besonders von Interesse, weil verschiedene Salze als Additiv in der Gipsindustrie eingesetzt werden.

Einleitung:

Der Auflösungsprozess von Dihydrat in Wasser spielt eine wesentliche Rolle bei der Entwicklung von wasserbeständigeren Gipsen. Dieser Vorgang trägt vermutlich auch zu dem bekannten Festigkeitsverlust von feuchten Gipsproben bei. Daher wurde dieser Vorgang im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher untersucht. Für die Untersuchungen wurden im Wesentlichen bildgebende Verfahren wie die Lichtmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie herangezogen. Ein Ziel war es festzustellen wo die Auflösung an einzelnen Kristallen und im Kristallgefüge beginnt. Hierzu sollen zunächst einige Grundlagen erläutert werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Löslichkeit und die Eigenschaften der Lösung wesentlich von den intermolekularen Kräften zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den gelösten Stoffen abhängen. Im Gleichgewicht lässt sich anhand des Löslichkeitsproduktes errechnen, ob ein Salz aus einer Lösung ausfällt oder nicht. Wird das Löslichkeitsprodukt überschritten fällt die Substanz aus.

$$K_L = c_{eq}^m(\mathrm{A}^+) \cdot c_{eq}^n(\mathrm{B}^-)$$ Löslichkeitsprodukt mit

K_L = Löslichkeitsprodukt des Salzes A_mB_n
K_L ist eine Stoffkonstante die Temperaturabhängig ist
c = Konzentration von A und B
m, n sind ganzzahlig und geben an wie oft das Ion an der Verbindung beteiligt ist

Die Geschwindigkeit mit der das Gleichgewicht eingestellt wird hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die Oberfläche der zu lösenden Kristalle hat einen Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit. Je kleiner die Kristalle desto höher das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Mit steigender Partikelgröße sinkt die Lösungsgeschwindigkeit. Ebenfalls einen Einfluss hat die Dichte an Kristallbaufehlern und Fehlstellen im Kristall. Steigt diese an steigt auch die Lösungsgeschwindigkeit. Im Falle von Gips ist zu beachten, dass durch eine zu starke Mahlung Halbhydrat entstehen kann dessen Löslichkeit höher ist. Die Löslichkeit verschiedener Calciumsulfatphasen kann aus Abbildung 1 entnommen werden.

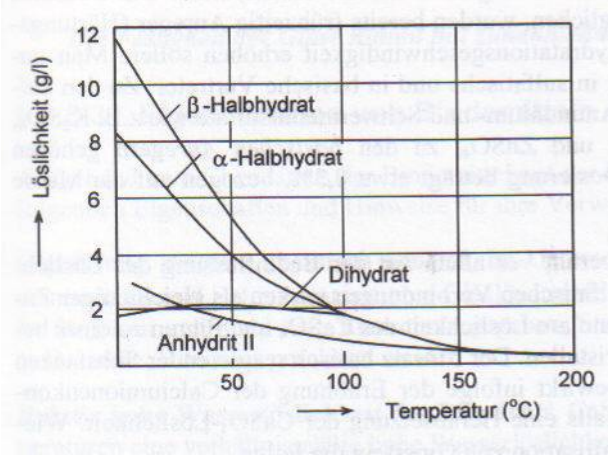


Abb. 1: Löslichkeit von Calciumsulfaten nach [2]

Dieses Diagramm erklärt auch warum Anhydrit II bei ab ca. 38°C nicht mehr oder nur sehr langsam reagiert. Es wird nicht mehr genug Anhydrit gelöst um Dihydrat ausfällen zu können. Kurz vor dem Schnittpunkt der beiden Löslichkeitskurven ist der Grad der Übersättigung sehr gering und die Reaktion damit langsamer.
Aus dieser Abbildung geht auch hervor, dass die Löslichkeit temperaturabhängig ist. Es ist allerdings sowohl ein Anstieg der Löslichkeit wie ein Abfall derselben bzw. keine Änderung mit steigender Temperatur möglich. So lösen sich die meisten Salze im warmen Wasser besser, CO_2 im Kalten. Im System der Calciumsulfate ist für Dihydrat bis 100°C nur eine geringe Änderung feststellbar. Die Löslichkeit von Halbhydrat und Anhydrit fällt jedoch stark ab. Die Löslichkeit eines Stoffes in einem Anderen hängt in erster Näherung von der Lösungsenthalpie ab: Ist die Lösungsreaktion endotherm (positive Lösungsenthalpie), so steigt die Löslichkeit beim Erhitzen. Bei einer exothermen Lösungsreaktion sinkt die Löslichkeit beim Erhitzen. Ist die Lösungsenthalpie annähernd Null, wie etwa bei Kochsalz, so ändert sich die Löslichkeit beim Erhitzen kaum. Konzentrationsgefälle im Lösungsmittel beeinflussen ebenfalls die

Lösungsgeschwindigkeit. Je näher die Lösung an der Sättigungsgrenze ist desto langsamer löst sich die Substanz. Rühren verteilt lokal hohe Konzentrationen um ein zu lösendes Korn. Damit ist auch ein Einfluss der Rührgeschwindigkeit gegeben.
Durch Adsorption von Fremdstoffen bilden sich an Kristalloberflächen unter Umständen Adsorptionsverbindungen, die als Inhibitoren wirken können und die Auflösung des Kristalls behindern.
Flächen kleiner Auflösungsgeschwindigkeiten bilden leichter Adsorptionsverbindungen als jene mit größerer Auflösungsgeschwindigkeit.
Andere Ionen in einer Lösung können die Löslichkeit beeinflussen. Durch die Gegenwart von Ca-Salzen und Sulfaten wird die Löslichkeit des Gipses verringert [3].
Dagegen nehmen die Lösungen fast aller anderen Salze und Säuren mehr Calciumsulfat auf [3]. Lösungsgenossen beeinflussen auch die Form der Kristalle, die Bildung dieser oder jener Modifikation und den Wassergehalt der sich ausscheidenden Verbindung [4].
Die Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallen ist im Allgemeinen nicht in allen kristallographischen Richtungen gleich.
Auch an Kristallflächen kommt es oft zu ungleichmäßiger Auflösung.
Kristalle enthalten oft Kristallbaufehler oder Störungen durch Probenpräparation, welche zuerst angegriffen werden. [5,6]

Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion:

Mit Hilfe der Lichtmikroskopie und einer speziellen Durchflusszelle konnte der Auflösungsvorgang eines zuvor in der Zelle gebildeten Gipsgefüges untersucht werden. Zur Probenvorbereitung wurde etwas Halbhydrat vermischt mit Wasser in die Messzelle gegeben und der Reaktionsfortschritt und die Gefügebildung beobachtet. Um diesen Schritt zu dokumentieren wurde alle 60 Sekunden ein Bild aufgenommen. Ein Beispiel kann den Abbildungen 1 bis 3 entnommen werden. Wobei Bild 1 nach ca. 1 Minute aufgenommen wurde, Bild 2 nach 30 Minuten und Bild 3 nach 90 Minuten. Deutlich ist die in der Literatur als festigkeitsbildend beschriebene Verfilzung der Gipskristalle zu erkennen. Das Gefüge ist mehr oder weniger dicht gepackt.

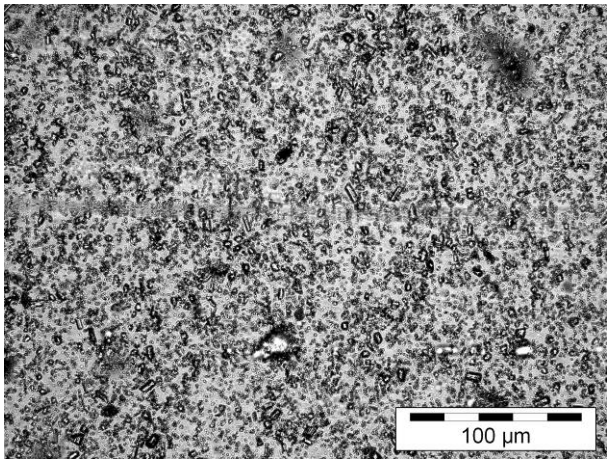


Abb. 1: Hydratation Halbhydrat nach 1 Minute

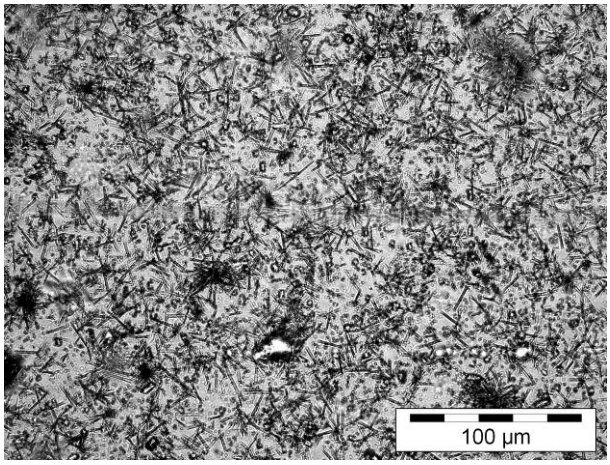


Abb. 2: Hydratation Halbhydrat nach 30 Minuten

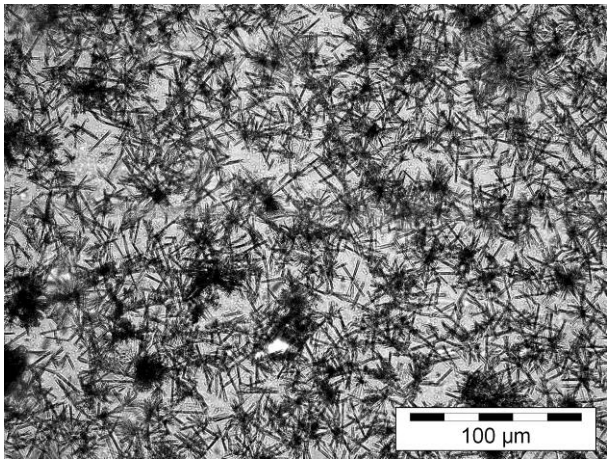


Abb. 3: Hydratation Halbhydrat nach 90 Minuten

Deutlich ist die in der Literatur als festigkeitsbildend beschriebene Verfilzung der Gipskristalle zu erkennen. Das Gefüge ist mehr oder weniger dicht gepackt.

Zur Beobachtung des Auflösungsprozesses wurde deionisiertes Wasser langsam durch die Zelle gepumpt und der Vorgang der Auflösung mit Bildern alle 2 Sekunden dokumentiert. Die Bilder nach 0, 20, 40 und 60 Sekunden können den Abbildungen 4 bis 7 entnommen werden. Die Ergebnisse, sowohl der Kristallbildung als auch der Auflösung, können in kurzen Filmen betrachtet werden. Es konnte festgestellt werden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit entsprechend der Wachstumsgeschwindigkeit nicht für alle Richtungen des Kristalls gleich ist. Die Flächen die am schnellsten wachsen lösen sich auch am schnellsten auf. Plättchenförmige Kristalle lösen sich langsamer auf. Außerdem wird sichtbar, dass sich kleinere Kristalle schneller auflösen als größere und solche die viele Nachbarn haben langsamer gelöst werden als Kristalle die wenig Kontakt zu anderen haben. Letzteres kann auf eine höhere Sättigung und eine schlechtere Konvektion im Bereich eines dichteren Gefüges zurückgeführt werden.

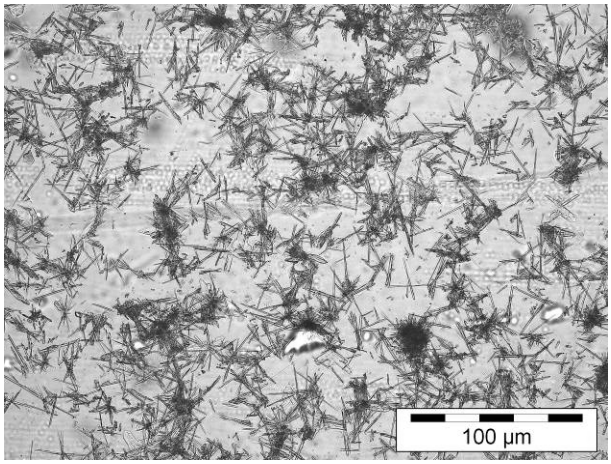


Abb. 4: Dihydratkristalle zu Beginn der Auflösung

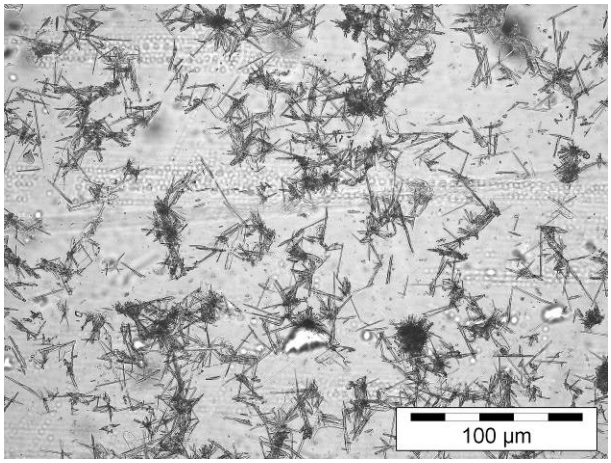


Abb. 5: Dihydratkristalle nach 20 Sekunden Kontakt mit endionisiertem Wasser

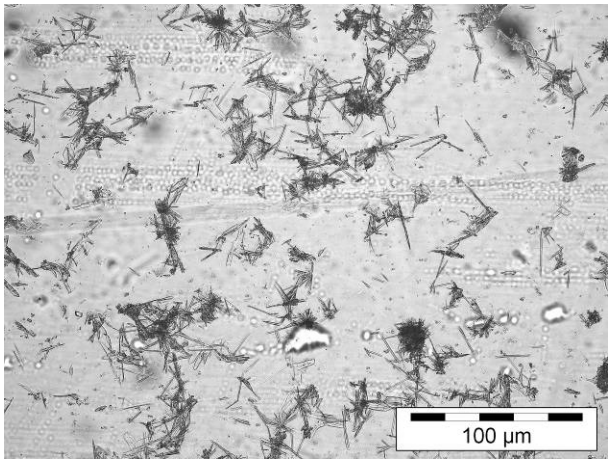


Abb. 6: Dihydratkristalle nach 40 Sekunden Kontakt mit endionisiertem Wasser

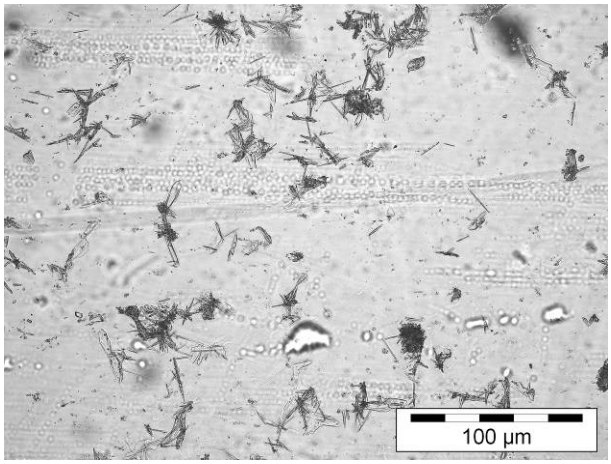


Abb. 7: Dihydratkristalle nach 60 Sekunden Kontakt mit endionisiertem Wasser

Die Auflösung einiger weniger Kristalle wurde in einer anderen Messzelle, deren Aufbau in weiteren Beiträgen beschrieben ist, untersucht. In die Zelle wurden wenige größere Kristalle gegeben und die Zelle mit endionisiertem Wasser gefüllt. Es erfolgten Aufnahmen mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie. Der Auflösungsvorgang ist hier langsamer, da kein frisches Wasser nachgeführt wird und keine Konvektion auftritt.
Die Abbildungen 8 bis 10 zeigen den Verlauf der Auflösung. Auch anhand dieser Aufnahmen lässt sich erkennen, dass dünnere Nadeln aufgrund ihrer höheren Oberfläche schneller gelöst werden als flächige Kristalle. Die richtungsabhängige Auflösungsgeschwindigkeit ist ebenfalls zu sehen.

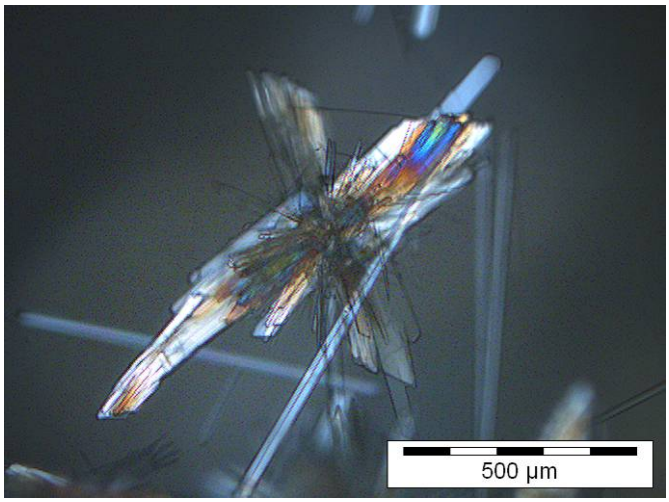


Abb. 8: Dihydratkristalle zu Beginn der Messung

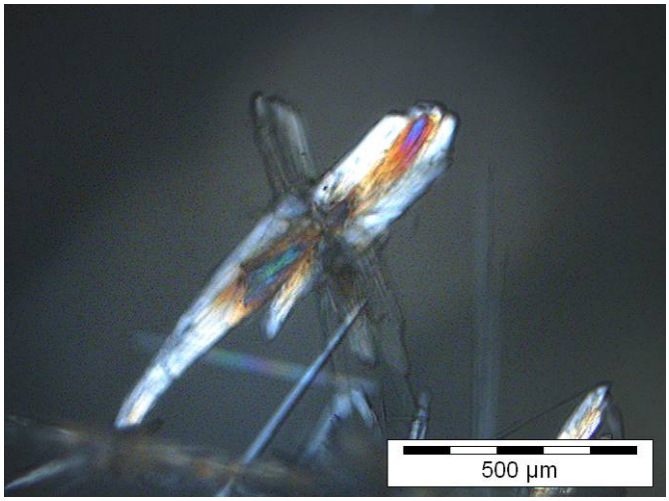


Abb. 9: Dihydratkristalle nach 10 Minuten in Wasser

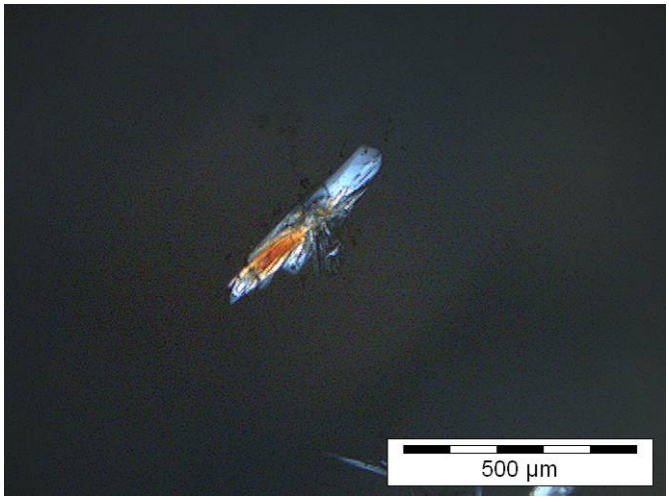


Abb. 10: Dihydratkristalle nach 20 Minuten in Wasser

Entsprechend dieser Kristalle wurde auch eine frisch gespaltene Marienglasfläche mit der Polarisationsmikroskopie untersucht. Mit diesem Versuch sollte festgestellt werden an welchen Stellen einer Dihydratfläche die Auflösung beginnt und wie sie fortschreitet. Bei diesem Versuchsaufbau hängt die Farbe, die durch die Polarisationsmikroskopie entsteht, im wesentlichen von der Schichtdicke ab. Die Auflösung kann also ideal verfolgt werden. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 11 bis 12 zu sehen. Die Probe wurde, nachdem die Messung abgebrochen wurde, im Rasterelektronenmikroskop vermessen. Abbildung 13 zeigt die Probe vor dem Auflösungsprozess, Abbildung 14 ein Ergebnis nach dem Anlösen.

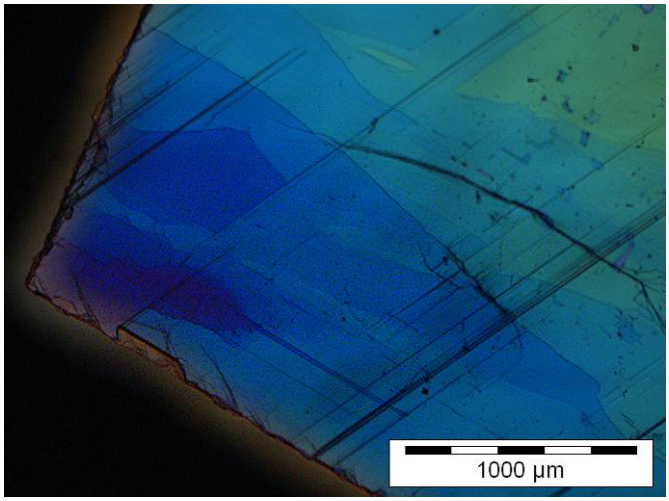


Abb. 11: Marienglas zu Beginn der Messung

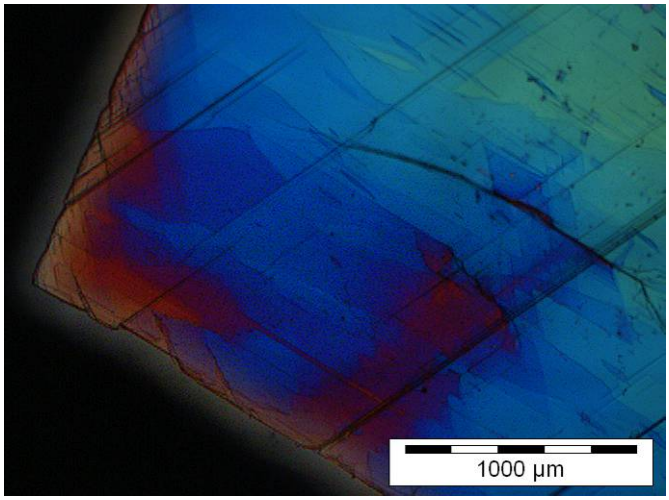


Abb. 12: Marienglas nach 10 Stunden in Wasser

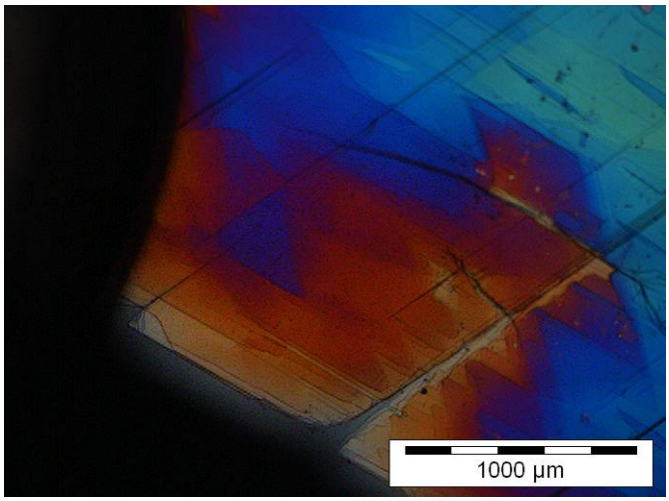


Abb. 13: Marienglas nach 24 Stunden in Wasser

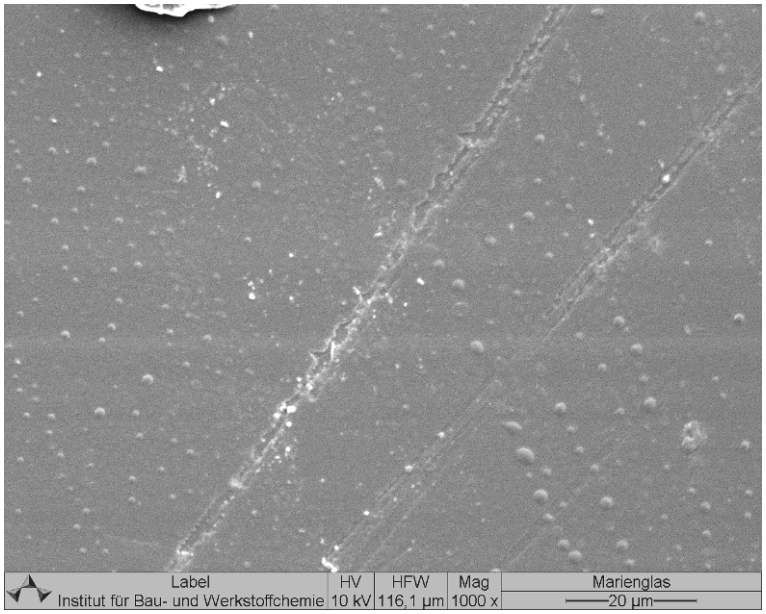


Abb. 11: Marienglas unbehandelt, REM

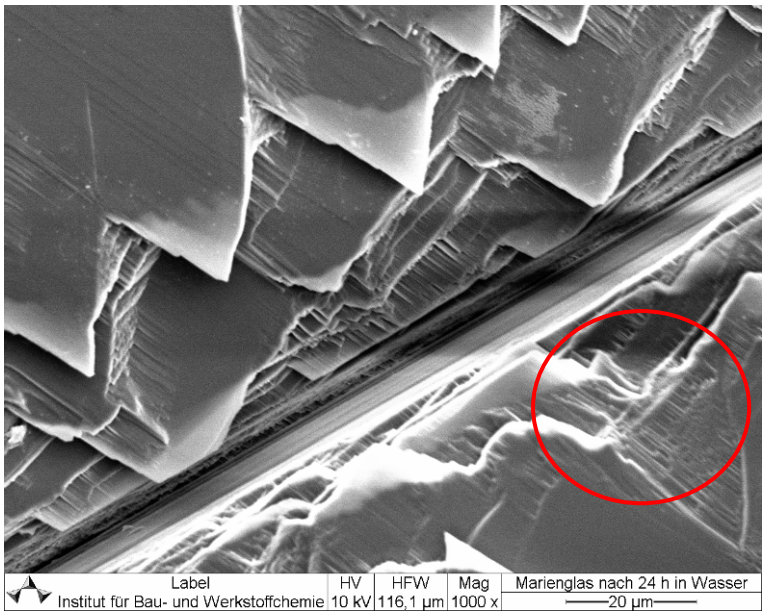


Abb. 11: Marienglas nach 24 Stunden in Wasser, REM

Aus diesen Aufnahmen geht hervor, dass Fehlstellen wie z.B. Risse im Kristall zuerst angegriffen werden und sich am schnellsten lösen. Auf der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme nach Wasserlagerung können Beispiele für Ätzgruben betrachtet werden (roter Kreis), diese können auch in Abbildung 12 betrachtet werden. An Defekten im Kristall schreitet die Auflösung am schnellsten voran, demnach lässt sich durch die Bildung von Ätzgrübchen auch die Defektdichte auf einem Gipskristall untersuchen.

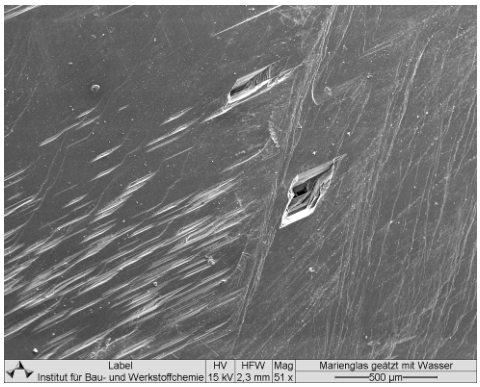


Abb. 12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Ätzgruben auf Marienglas

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Auflösung von Dihydrat im Gefüge zuerst kleinere Kristalle aufgelöst werden. Ein Teil der Festigkeitssenkung von durchfeuchteten Gipsproben lässt sich demnach durch ein Auflösen von Teilen des Gefüges erklären. Allerdings kann vermutet werden, dass weitere Faktoren zu diesem Festigkeitsverlust beitragen. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass für diese Untersuchung sehr viel deionisiertes Wasser pro Gramm Dihydrat eingesetzt wurde. Eine bevorzugte Auflösungsrichtung konnte ebenso nachgewiesen werden wie die Bildung von Ätzgrübchen. Die Bevorzugte Auflösungsrichtung entspricht der bevorzugten Wachstumsrichtung. Die Polarisationsmikroskopie ist hervorragend geeignet Auflösungsprozesse zu untersuchen.

Literatur:

[1] G. A. Krestov und V. A. Kobenin, Vom Kristall zur Lösung aus dem Russischen über-setzt von G. Lempe und D. Lempe; Bearbeitung der deutschen Fassung: D. Lempe; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1980
[2] Henning, Otto, Knöfel, Dietbert; Baustoffchemie; Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten; 5. Auflage; Bauverlag; Wiesbaden; ISBN: 3-345-00611-1
[3] C. Hintze; Handbuch der Mineralogie; Verlag Walter de Gruyter; Berlin; 1930
[4] R. Brauns; Chemische Mineralogie; 1896
[5] R.B. Heimann; Auflösung von Kristallen; Springer 1975
[6] Chr. N. Litsakes, P. Ney; Über Ätzfiguren an Kristallflächen; 1984

Verfasser:

Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen
pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen
trettin@chemie.uni-siegen.de

Pritzel, Christian; Trettin, Reinhard

Einfluss der Kristallmorphologie auf technische Parameter

Abstract:

Die Reaktionsprodukte verschiedener technischer Gipse, die sich hinsichtlich ihrer Morphologie erheblich unterscheiden, wurden untersucht. Es liegt nahe, dass diese Morphologie die technischen Eigenschaften der Produkte maßgeblich beeinflussen. Dieser Einfluss wurde mit den vorliegenden Untersuchungen bestimmt.
Die Morphologie der Reaktionsprodukte technischer Gipse wurde mit Hilfe der *in situ* Lichtmikroskopie (LM) und der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Es wurde der Einfluss auf die Abformgenauigkeit, die Abbindeexpansion, die Festigkeitsentwicklung, die Festigkeiten, die Porosität und die thermische Dehnung bestimmt. Die Abformgenauigkeit, die Abbindeexpansion und die Festigkeiten wurden nach DIN bestimmt. Die Festigkeitsentwicklung wurde mit Hilfe des *in situ* Ultraschallverfahrens (UM) und die thermische Dehnung mit Hilfe der Dilatometrie (DIL) gemessen. Die Porosität wurde mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie (MIP) untersucht.
Es kann gezeigt werden, dass für die Abformgenauigkeit kleine, wenig verzweigte Kristalle von Vorteil sind, da beim Test der Abformgenauigkeit unter Anderem eine Linie mit 20 µm abgeformt werden muss. Es ist offensichtlich, dass für eine verbesserte Abformgenauigkeit kleinere Kristalle von Vorteil sind. Die Festigkeit steigt mit der Kristalldicke und der Verzweigungsdichte. Die Porosität steigt mit der Verzweigungsdichte und mit der Kristalllänge. Die thermische Dehnung steigt bei kleinen Kristallen stärker an. Die Abbindeexpansion ist proportional zur Größe der entstehenden Gipskristalle und mit steigender Verzweigungsdichte steigt die Abbindeexpansion. Ein entscheidender Einflussfaktor auf viele technische Eigenschaften ist also die Packungsdichte der Kristalle. Der dynamische E-Modul, die thermische Dehnung und die Porosität hängen stark mit diesem Faktor zusammen.

Einleitung:

Eines der wichtigsten anorganischen Bindemittel ist Calciumsulfat-Halbhydrat, welches mit Wasser zu Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) reagiert. Die Einsatzgebiete reichen von Fließestrichen über Gipskartonplatten und Stuckgips bis zu Dentalgipsen oder Gipsbinden. Auch als Abformmassen für den Schlickerguss von Keramiken kommen Gipse zum Einsatz. Für alle diese Anwendungen wird die Reaktion des Halbhydrates mit Wasser durch verschiedene Zusatzmittel gesteuert, weil je nach Anwendung verschiedene technische Eigenschaften besonders wichtig sind. Bei Fließestrichen ist es von besonderer Bedeutung, dass die Porosität hoch genug ist, um überschüssiges Anmachwasser schnell abzutransportieren und somit eine frühe Belegreife zu erreichen. Außerdem ist es wichtig eine ausreichend lange Verarbeitungszeit zur Verfügung zu haben. Die Porosität ist auch bei Formgipsen für Schlickerguss von besonderer Bedeutung. Es muss möglich sein das Wasser aus dem Schlicker ausreichend schnell abzutransportieren. Die Verarbeitungszeit sollte auch hier nicht zu kurz gewählt werden.

Für Gipsbinden hingegen werden ebenfalls poröse Systeme benötigt, um den Abtransport von Feuchtigkeit zu ermöglichen. Die Abbindezeit sollte allerdings wesentlich kürzer sein als z.B. für Estriche. Für alle diese Systeme ist eine möglichst geringe Abbindeexpansion eine wichtige Voraussetzung. Eine geringe Porosität und eine hohe Abformgenauigkeit ist zum Beispiel für Dentalgipse von Vorteil. Schnell abtrocknende und abbindende Systeme sind für Gipskartonplatten sehr wichtig. Eine hohe Biegezug, bzw. Druckfestigkeit ist bei allen Systemen ein Vorteil. Diese Eigenschaften einzustellen ist Aufgabe verschiedener Zusatzmittel. Diese Zusatzmittel haben meist neben der gewollten Wirkung auch verschiedene Nebenwirkungen. So wirkt Citronensäure nicht nur verzögernd, sondern auch verflüssigend. Die meisten der Zusatzmittel beeinflussen auch die Morphologie der gebildeten Gipskristalle und diese Morphologie beeinflusst verschiedene technische Eigenschaften. Der Einfluss der Kristallmorphologie auf verschiedene technische Eigenschaften wurde daher im Rahmen dieses Beitrags näher untersucht. Die Abbindeexpansion, die thermische Dehnung, die Endfestigkeiten, die Porosität und die Detailtreue beim Abformen wurden untersucht.

Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion:

Zunächst wurden verschiedene technische Dentalgipse mit Hilfe der Lichtmikroskopie hinsichtlich der Morphologie der gebildeten Dihydrate charakterisiert. Die Messungen erfolgten in einer Messzelle wie sie Abbildung 1 zeigt. Die Ergebnisse werden in den Abbildungen 2 bis 4 dargestellt.

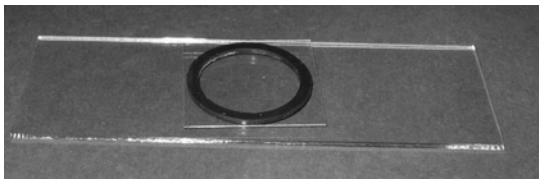


Abbildung 1: Messzelle zur *in situ* Lichtmikroskopie

Die ausgewählten Halbhydrate stellen ein breites Spektrum von verschiedenen Kristallmorphologien dar. Halbhydrat I besteht aus einer Mischung von langen, glatten Kristallnadeln mit einigen schwalbenschanzförmigen Kristallplättchen. Halbhydrat II enthält vorwiegend kurze Kristalle mit wenigen Verzeigungen und Halbhydrat III lange, dünne stark verzweigte Nadeln.

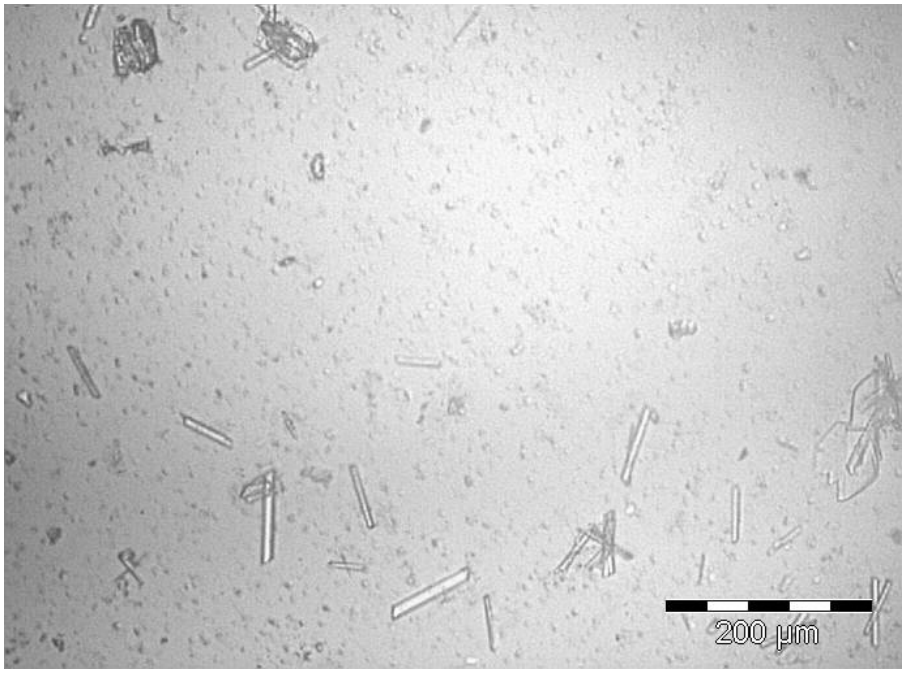


Abb. 2: Reaktion von Subhydrat I 300 Min. nach Wasserzugabe

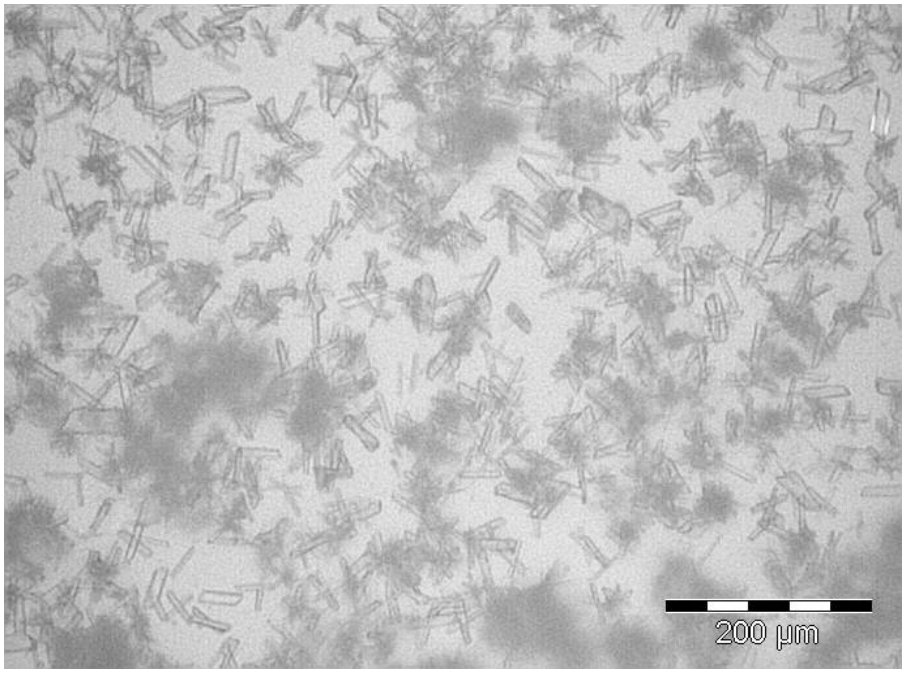


Abb. 3: Reaktion von Subhydrat II 300 Min. nach Wasserzugabe

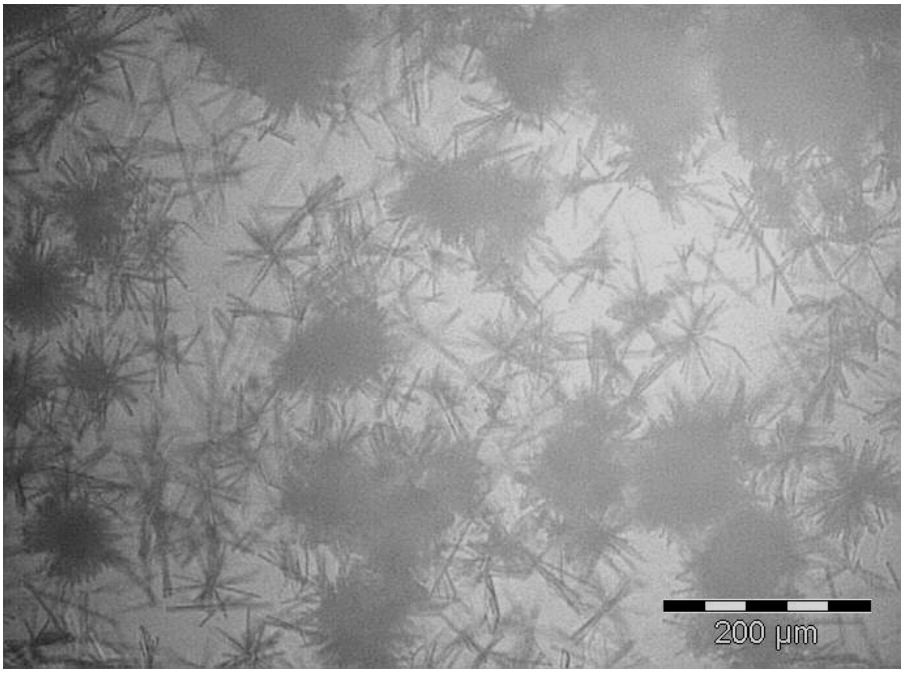


Abb. 4: Reaktion von Subhydrat III 300 Min. nach Wasserzugabe

Von diesen Gipsen wurden verschiedene technische Parameter gemessen.
Zur Bestimmung der Porosität und der Biegezug, bzw. Druckfestigkeit wurden in Anlehnung an die Norm Kleinprismen hergestellt. Der Wasser/Gips-Wert betrug hierbei 0,33. Die Biegezug- und Druckfestigkeiten sind den Abbildung 5 und 6 zu entnehmen. Es zeigt sich, dass die Kristallgröße und die Verzweigungsdichte die Biegezug und die Druckfestigkeit beeinflussen. Größere Kristalle erhöhen die Biegezugfestigkeit. Dieser Parameter wird auch von der Verzweigungsdichte mitbestimmt, je größer diese ist desto größer auch die Biegezugfestigkeit.
Die Druckfestigkeit steigt ebenfalls mit dem Kristalldurchmesser und hängt ebenfalls leicht von der Verzweigungsdichte ab.

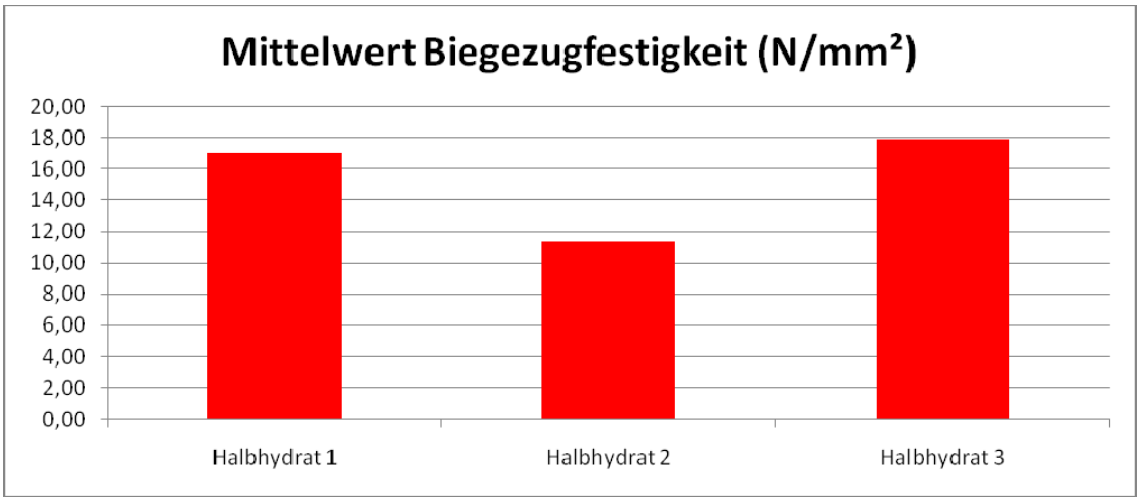


Abbildung 5: Biegezugfestigkeit der Gipse aus Halbhydrat 1 bis 3

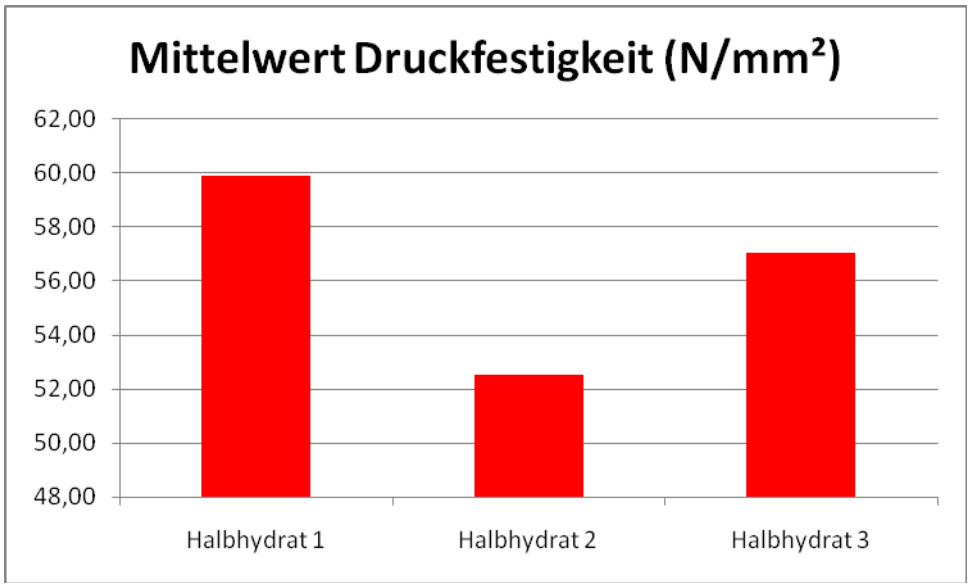


Abbildung 6: Druckfestigkeit der Gipse aus Halbhydrat 1 bis 3

Für die Porosität wurde ein Prisma wie zur Messung der Festigkeiten vollständig zu einem Granulat zerkleinert. Die entsprechenden Stücke wurden mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie vermessen. Die Ergebnisse können in Tabelle 1 verglichen werden. Die Porosität steigt mit der Verzweigungsdichte stark an, die Länge der Kristalle hat den kleineren Einfluss. Es ist allerdings auch hier eine Abhängigkeit feststellbar. Längere Kristalle erhöhen die Porosität des Produktes.

		> 10 um	10-0,03 um	<0,03 um
Probe	**Porosität**	**Luft-poren**	**Kapillar-poren**	**Gel-poren**
	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[Vol.-%]
Halbhydrat 1	16,01	2,05	13,96	0,00
Halbhydrat 2	14,34	2,47	11,88	0,00
Halbhydrat 3	25,98	2,65	23,30	0,03

Tabelle 1: Porosität der verschiedenen Dihydrate entstanden aus den Halbhydraten 1 bis 3

Die Abbindeexpansion wurde mit Hilfe der Schwindrinne nach DIN EN 1068 Teil 2 gemessen. Der Wasser/Gips-Wert war ebenfalls 0,33. Die Ergebnisse folgen in Abbildung 6.

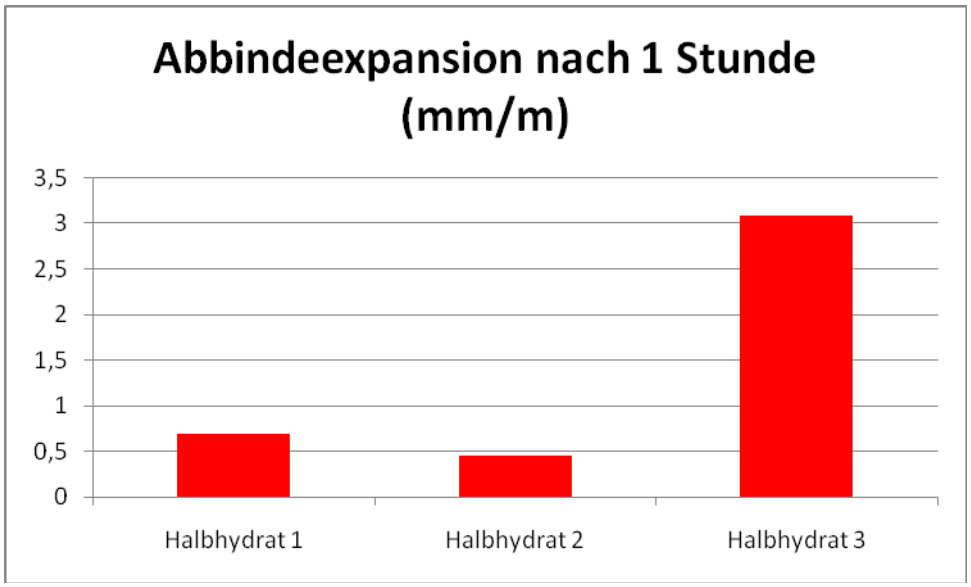


Abbildung 6: Abbindeexpansion der Produkte aus Halbhydrat 1 bis 3

Der Hauptfaktor, welcher die Abbindeexpansion steuert ist die Verzweigungsdichte, einen kleinen Einfluss hat auch die Kristalllänge.

Die Abformgenauigkeit ist besonders für Dentalgipse eine wesentliche technische Eigenschaft. Sie wird mit Hilfe eines Stahlprüfblocks bestimmt in den drei V-förmige Vertiefungen unterschiedlicher Breite eingearbeitet sind. Die Vertiefungen sind 20, 50 und 75 mm breit und müssen nach Norm alle mit dem Auge im Gipsabguss erkennbar sein. Zunächst wird mit Dentalabformmasse ein Negativabdruck dieser Form erstellt, von dem mit dem Dentalgips ein Abguss hergestellt wird. Dargestellt ist die feinste Linie im Gipsabguss aufgenommen mit dem Rasterelektronenmikroskop. In den Abbildungen 7 und 8 sind Beispiele hierfür zu sehen, wobei der in Abbildung 8 gezeigte Gips die größeren Kristalle enthält und die schlechtere Abformgenauigkeit aufweist.
Hierbei zeigt sich, dass feinere Kristalle besser abformen als größere. Kleinere Kristalle können sich genauer an die Form anpassen. Dies wird besonders deutlich, wenn die Kristalle in ihrer Größe die abzuformenden Strukturen überschreiten, dann ist eine genaue Abformung unmöglich.

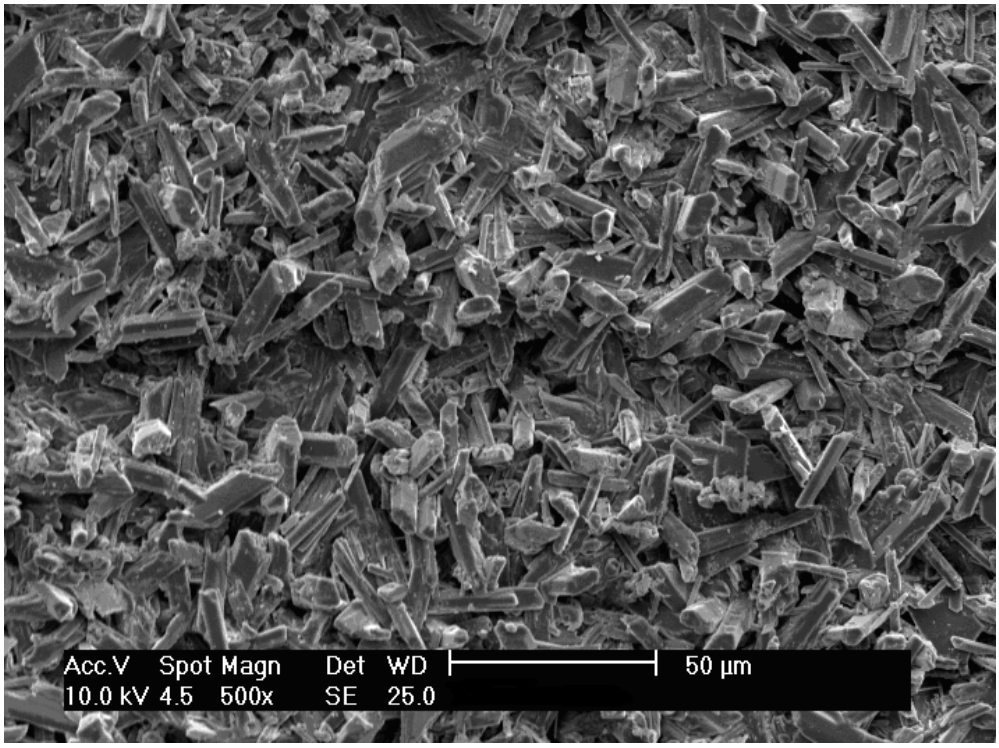


Abb. 8: 20 mm breite Linie abgeformt mit Gips welcher größere Kristalle erzeugt

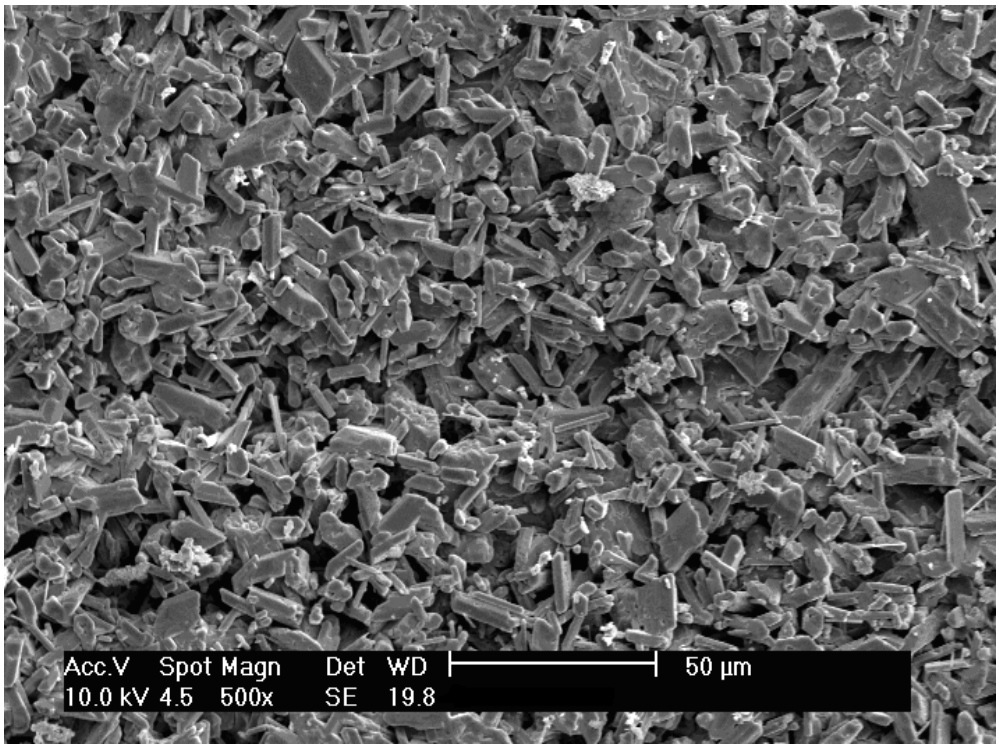


Abb. 9: 20 mm breite Line abgeformt mit Gips welcher kleinere Kristalle erzeugt

Zusammenfassung der Ergebnisse:

Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallmorphologie die technischen Eigenschaften von Gipsen im Wesentlichen bestimmt. Um gezielt gewünschte Eigenschaften zu erzeugen muss also die Produktmorphologie optimiert werden. Im Rahmen weiterer Arbeiten hat sich jedoch gezeigt, dass fast jedes Zusatzmittel, die Produktmorphologie beeinflusst.
Auch die Porosität, die Festigkeitswerte und andere technische Eigenschaften werden von der Morphologie der Gipskristalle beeinflusst. Die Porosität steigt mit der Verzweigungsdichte und mit der Kristalllänge. Die thermische Dehnung steigt bei kleinen Kristallen stärker an. Die Abbindeexpansion ist proportional zur Größe der entstehenden Gipskristalle und mit steigender Verzweigungsdichte steigt die Abbindeexpansion. Ein entscheidender Einflussfaktor auf viele technische Eigenschaften ist also die Packungsdichte der Kristalle. Der Dynamische E-Modul, die thermische Dehnung und die Porosität hängen stark mit diesem Faktor zusammen. Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen lassen sich drei Eigenschaften der Kristallmorpholgie feststellen, die die technischen Eigenschaften der Gipse beeinflussen. Zum einen die Kristallitgröße, die Verzeigungsdichte und das Aspektverhältnis der Gipskristalle. Diese Einflussfaktoren kommen bei den unterschiedlichen technischen Eigenschaften unterschiedlich stark zum Tragen. Die Lichtmikroskopie bzw. die Rasterelektronenmikroskopie sind gute Werkzeuge um die Morphologie von technischen Dihydraten zu bestimmen. Aus diesen Morphologien lassen sich Aussagen über viele technische Eigenschaften ableiten. Besonders deutlich ist dies mit beiden Methoden im Falle der Porosität bzw. der Abformgenauigkeit zu erkennen. Luftporen, die z.B. durch den Rührvorgang eingebracht werden, können mit diesen Methoden allerdings nur bedingt berücksichtigt werden. Mit Hilfe der *in situ* Lichtmikroskopie lässt sich allerdings auch sehr gut beobachten wie sich sehr große Kristalle bei der Reaktion auseinander schieben. Dieses Verhalten trägt sicherlich zu einer erhöhten Abbindeexpansion bei und muss bei einem realen Wasser/Bindemittelverhältnis stärker zu tragen kommen als bei der Lichtmikroskopie, welche nur mit einem sehr großen W/B-Wert durchgeführt werden kann.

Literatur:

[1] M.H. Le Chatelier : Crystalloids against colloids in the theory of cements, Trans. Faraday Soc. 14 (1919) 8.

[2] I.A. Perederij: Theorie der Bildung, Erhärtung und Festigkeit von normalem Gips und hochfestem Gips GP, Chem. Techn. 8 (1956) 659.

[3] E. Eipeltauer: Erzeugung von kriechfesten Hartgipsen, Zem.-Kalk-Gips 6 (1960) 259.

[4] Pritzel, C., Trettin, R.; In situ Beobachtung der Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat Posterpräsentation, Marburger Gipstagung, S. 78, Marburg, 2002

[5] Pritzel, C., Müller, T., Trettin, R.; Einfluss der Kristallmorphologie von Calciumsulfatdihydrat auf die technischen Eigenschaften; 17. ibausil 2009 Weimar; Tagungsband Seite 1-0709 bis 1-0714

Verfasser:

Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

trettin@chemie.uni-siegen.de

Pritzel, Christian; Weitzel, Birgit; Trettin, Reinhard

Einfluss des Wasser/Gips-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Kristallmorphologie von Dentalgipsen

Abstract:

Bei der lichtmikroskopischen Untersuchung des Hydratationsverlaufs von Calciumsulfat-Hemihydraten ergibt sich in einer speziell entwickelten Messzelle ein Wasser/Gips-Wert, der nicht der Realität entspricht. Üblich ist ein Wasser/Gips-Verhältnis von ca. 25 bis ca. 35 g Wasser zu 100 g Hemihydrat. In der entwickelten Messzelle resultiert ein Verhältnis von umgerechnet etwa 3800 g Wasser für 100 g Hemihydrat, was deutlich oberhalb der Löslichkeit von ca. 8 g pro Liter liegt.
Der Einfluss eines hohen Wasser/Gips-Wertes auf die Morphologie und die Reaktionsgeschwindigkeit wurde daher mit verschiedenen Verfahren überprüft. Der Einfluss auf die Morphologie wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) an abgebundenen Proben untersucht und die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wasser/Gips-Wert mit Differenzwärmeflusskalorimetrie (DCA). Für diese Untersuchungen stand ein Sechsfach-Kalorimeter der Firma ToniTechnik (ToniCAL Hexa) zur Verfügung. Die Messung eignete sich auch hervorragend, um die Reproduzierbarkeit der Messzellen zu überprüfen.
Ein Einfluss auf die Morphologie konnte nicht festgestellt werden, da die mit der Lichtmikroskopie beobachteten Morphologien für verschiedene Dentalgipse exakt denen entsprechen, welche mit der Rasterelektronenmikroskopie festgestellt wurden. Ein Einfluss auf die Hydratationsgeschwindigkeit konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Die Reproduzierbarkeit der DCA-Messung wurde durch eine Wiederholungsmessung mit getauschten Wasser/Gips-Werten in den Messzellen überprüft. Demnach können die Ergebnisse der *in situ* Lichtmikroskopie als repräsentativ angenommen werden.

Einleitung

Viele Methoden ermöglichen nicht, einen beliebigen Wasser/Gips-Wert (W/G-Wert) zur Messung einzusetzen. Ein Beispiel hierfür ist die *in situ* Lichtmikroskopie (LM). In der am Institut für Bau- und Werkstoffchemie der Universität Siegen entwickelten Messzelle zur Untersuchung des Reaktionsverlaufs von anorganischen Bindemitteln ist eine wesentlich größere Menge Wasser nötig als technisch üblich. Es ist daher die Frage zu klären, in wieweit ein Einfluss des W/G-Wertes auf die Reaktion von Halbhydrat mit Wasser besteht. Es steht außer Frage, dass genügend Wasser vorhanden sein muss, um eine vollständige Reaktion des eingesetzten Halbhydrates zu ermöglichen. Daher wurde auf W/G-Werte, die kleiner als 0,25 sind, verzichtet, da auch eine vollständige Benetzung gegeben sein soll, und zwar auch dann, wenn ein geringer Teil des Wassers während des Abbindevorgangs verdampft.

Untersucht wurde der Einfluss des W/G-Wertes auf die Morphologie der Gipskristalle, indem lichtmikroskopische Aufnahmen, die mit Proben mit deutlich erhöhtem W/G-Wert durchgeführt wurden, mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen verglichen wurden, bei denen der technisch übliche W/G-Wert von 0,3 zur Probenherstellung eingesetzt wurde.
Ein Einfluss auf die Kinetik der Reaktion wurde mit Hilfe der Differenzwärmeflusskalorimetrie (DCA) bestimmt.

Versuchsdurchführung, Ergebnisse und Diskussion

Die Lichtmikroskopie wurde in einer speziell entwickelten Messzelle durchgeführt. Es wurde eine Gummidichtung auf einem Objektträger fixiert, die Messzelle mit Wasser und Halbhydrat gefüllt und nach oben mit einem Deckglas verschlossen. Unmittelbar nach Wasserzugabe wurde die Messung gestartet, indem das erste Bild aufgenommen wurde. Es folgte je ein Bild pro Minute für 4 Stunden. Die Zeit zwischen der Wasserzugabe und dem erstem Bild betrug immer etwa 60 Sekunden. Sollen diese fehlenden ersten Sekunden auch aufgezeichnet werden, so kann auf die Messzelle verzichtet werden. Das Halbhydrat wird dann auf einen Objektträger gegeben und mit einem Deckglas abgedeckt. Das Wasser wird neben das Deckglas gegeben und durch die Kapillarwirkung unter das Glas transportiert. Der Vorteil dieser Methode ist eine sofortige Messbarkeit nach Wasserzugabe und ein kleinerer effektiver Wasser/Gips-Wert eingesetzt werden kann. Es ist von Nachteil, dass Wasser aus diesem Aufbau verdampfen kann und somit eine ungewollte Veränderung der Lösungsphase eintritt. Sollen nur die ersten Sekunden der Reaktion gemessen werden, kann dieser Nachteil vernachlässigt werden. Nach ca. 4 Stunden ist die Zelle fast vollständig ausgetrocknet.
Die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Messungen können in Abbildung 1 bis 4 betrachtet werden.

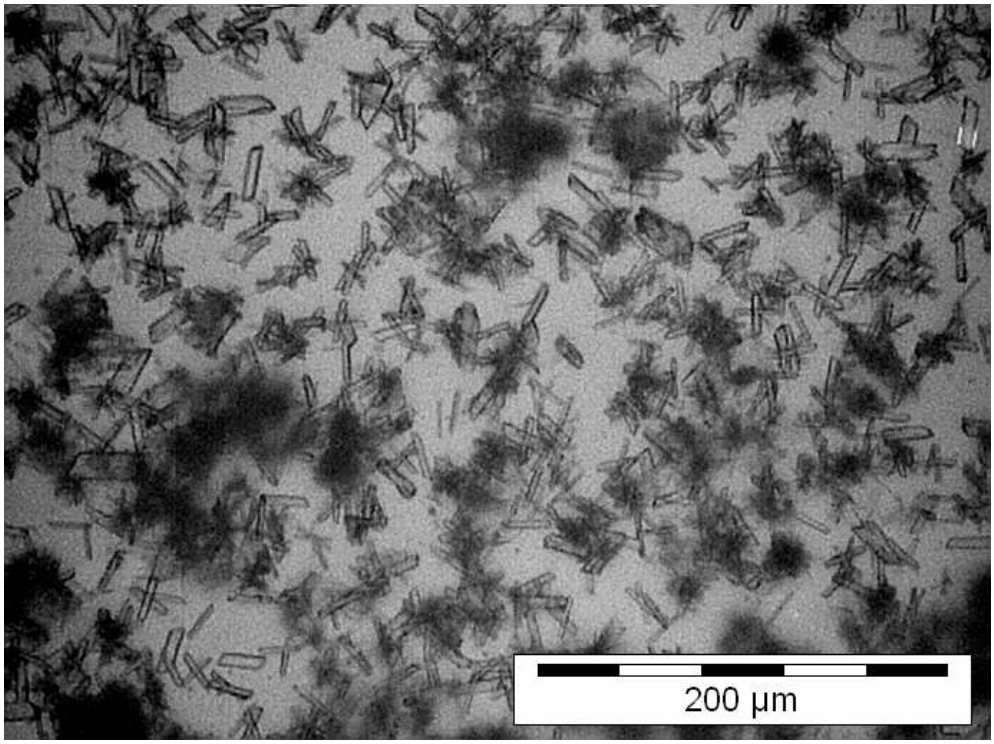


Abbildung 1: Gips 5; 180 Minuten nach Wasserzugabe; Lichtmikroskopie

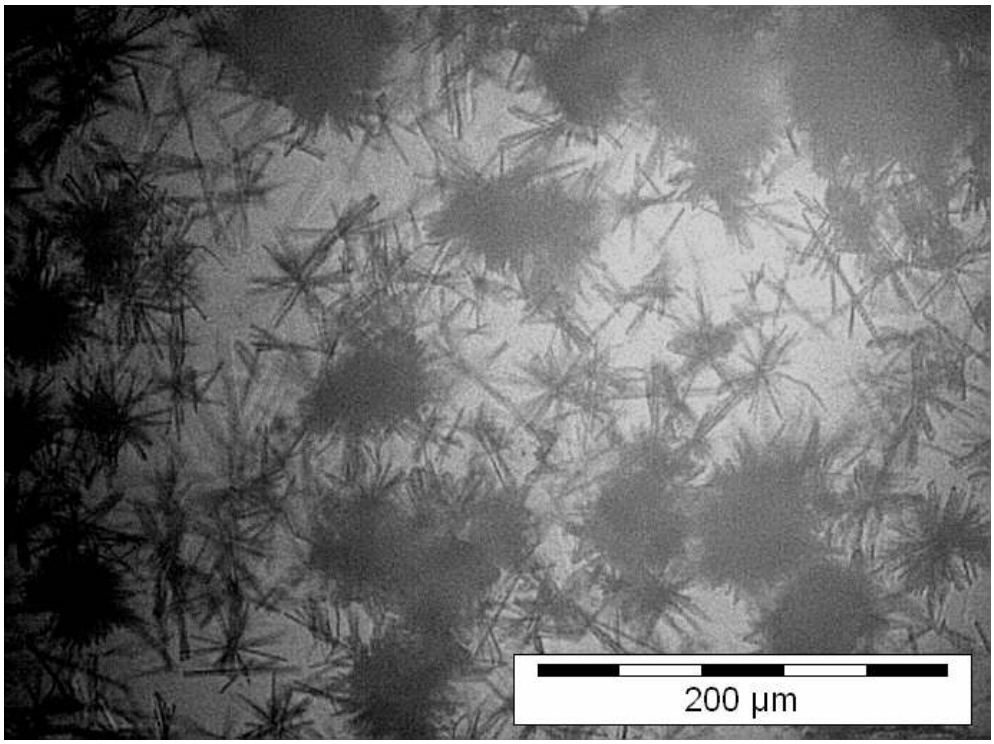


Abbildung 2: Gips 1; 180 Minuten nach Wasserzugabe; Lichtmikroskopie

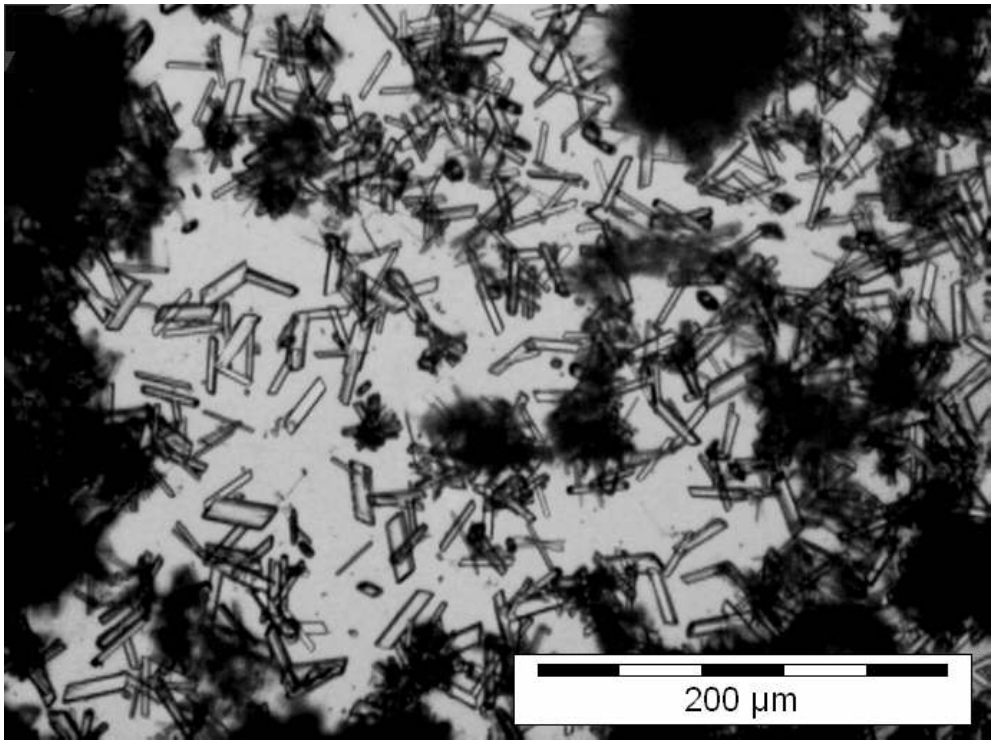


Abbildung 3: Gips 4; 180 Minuten nach Wasserzugabe; Lichtmikroskopie

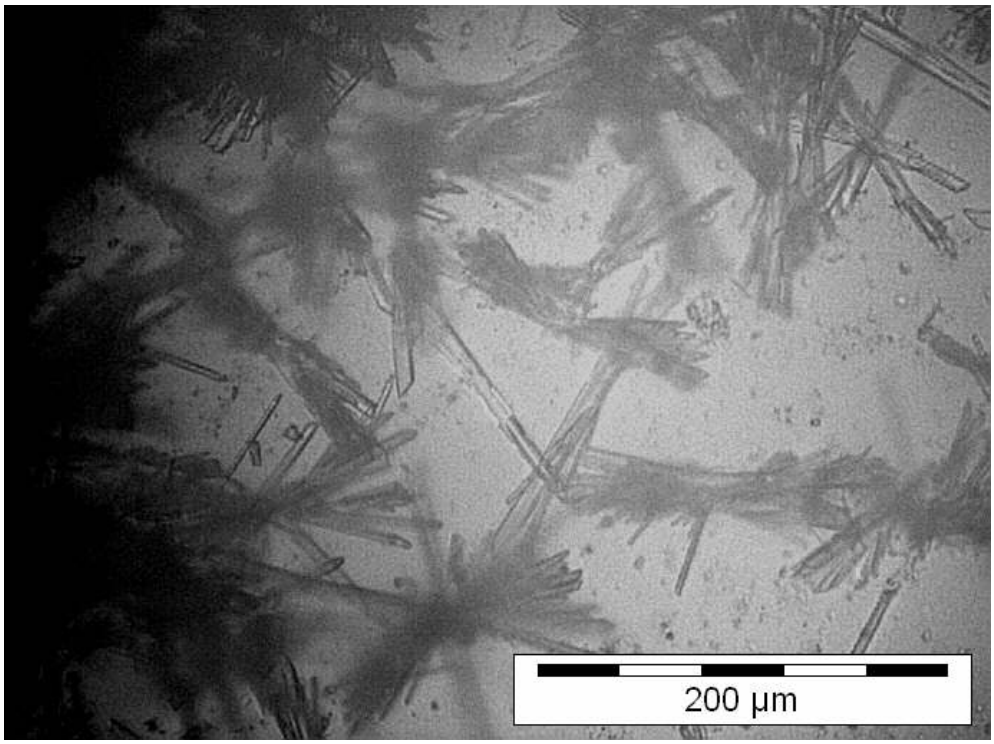


Abbildung 4: Gips 2; 180 Minuten nach Wasserzugabe; Lichtmikroskopie

Zum Vergleich wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) Bilder aufgenommen. Hierzu wurde je ein Tropfen einer Gipspaste, welche mit einem W/G-Wert von 0,3 angerührt wurde, auf einen Probenträger gegeben. Diese so präparierten Probenträger wurden in einem geschlossenen Gefäß mit einer relativen Luftfeuchte von 95% gelagert, um ein Austrocknen der Probe zu verhindern. Anschließend wurden die Proben mit Aceton gewaschen und im Trockenschrank bei 35°C für zwei Stunden getrocknet. Die Proben wurden mit Gold besputtert und im REM betrachtet. Die Abbindungen 5 bis 8 zeigen die Ergebnisse. Es lässt sich feststellen, dass kein wesentlicher Unterschied der Morphologie zwischen den rasterelektronenmikroskopischen und den lichtmikroskopischen Aufnahmen zu erkennen ist.

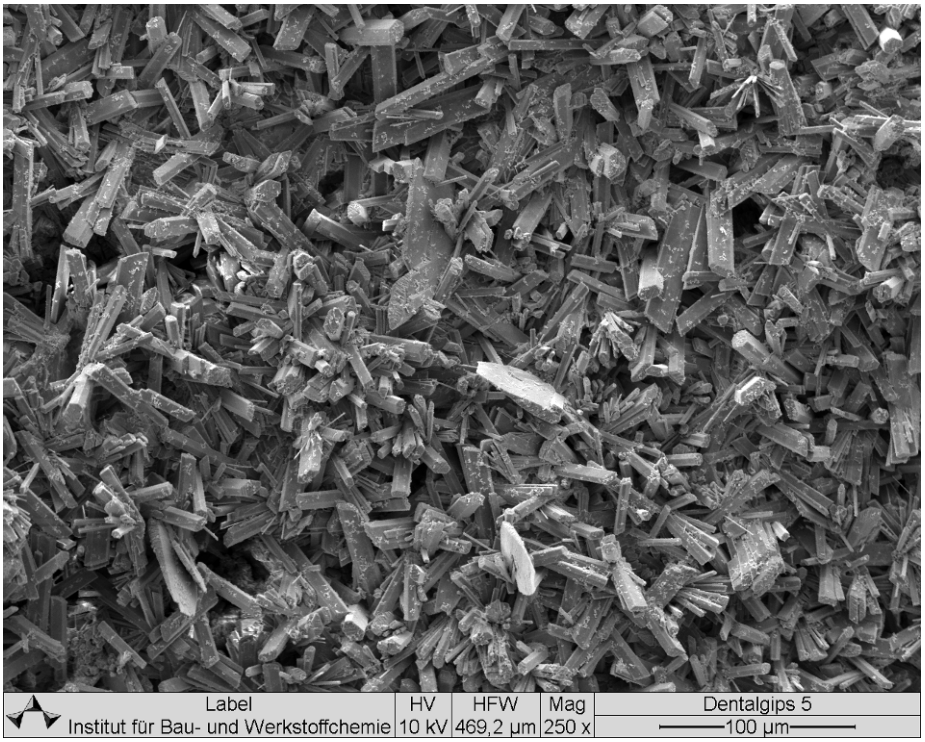


Abbildung 5: Gips 5; 180 Minuten nach Wasserzugabe; Rasterelektronenmikroskopie

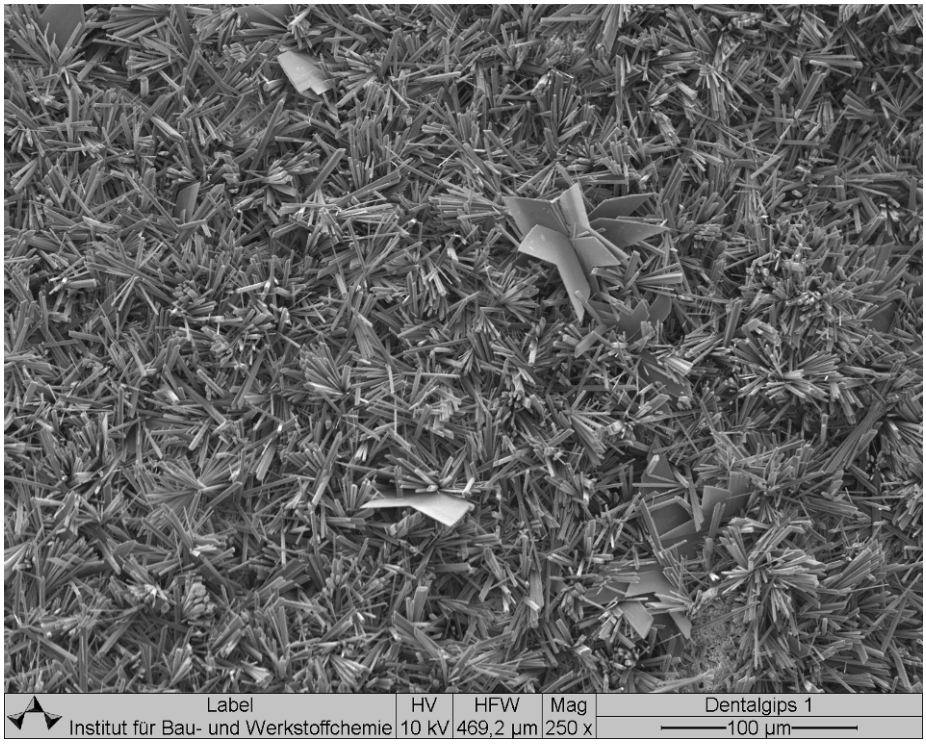


Abbildung 6: Gips 1; 180 Minuten nach Wasserzugabe; Rasterelektronenmikroskopie

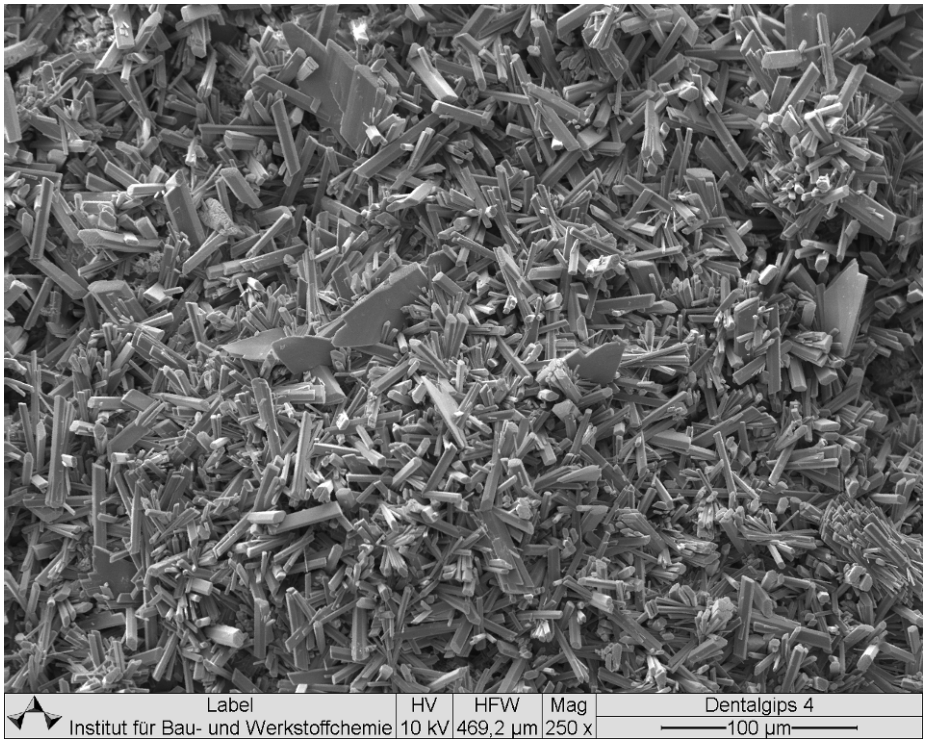


Abbildung 7: Gips 4; 180 Minuten nach Wasserzugabe; Rasterelektronenmikroskopie

Abbildung 8: Gips 2; 180 Minuten nach Wasserzugabe; Rasterelektronenmikroskopie

Der Einfluss des Wasser/Gips-Wertes auf die Reaktionskinetik ist ein zweiter Faktor, der untersucht werden sollte. Hierzu wurde die DCA herangezogen. Die Messung erfolgte in einem Sechsfachkalorimeter ToniCAL Hexa der Firma ToniTechnik. Bei der DCA wurden jeweils 1,00 g Gips in ein Reagenzglas und 0,50 g, 1,00 g, 2,00 g Wasser in eine Spritze eingewogen. Die Spritzenkanüle wurde mit etwas Schlifffett verschlossen, die Spritze in das Reagenzglas wandschlüssig eingeführt und in das Kalorimeter eingebracht. Nach einer ausreichenden Stationarisierungszeit im Gerät wurde das Wasser zum pulverförmigen Gips gespritzt, ohne das Gerät zu öffnen, und so die Reaktion gestartet.
Die Spritze enthielt etwas Luft um ein vollständiges Entleeren der Spritze zu gewährleisten und eine bessere Durchmischung der Probe mit Wasser zu ermöglichen. Die Feststoffmenge wurde jeweils für eine Messreihe konstant gehalten. Ebenfalls wurde verglichen, welchen Einfluss ein größeres Probenvolumen hat. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 9 und 10 zu sehen.
Mit diesen Messungen konnte gezeigt werden, dass der Zeitpunkt des Freiwerdens der Reaktionswärme für alle Proben unabhängig vom Wasser/Gips-Wert im untersuchten W/G-Bereich identisch ist. Die frei werdende Reaktionswärme schwankt minimal, besonders bei großen Einwaagen. Die leichten Fehler lassen sich durch nicht ideale Durchmischung der Probe begründen.

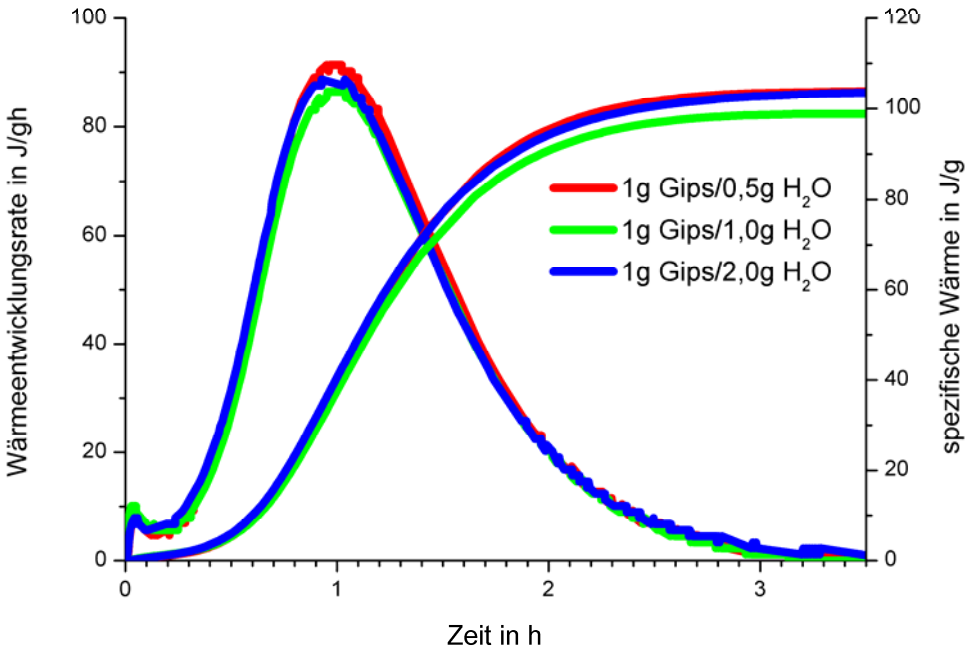


Abb. 9: Verlauf der Wärmeentwicklung mittels DCA; 1 g Gips mit 0,5; 1,0 und 2,0 g Wasser

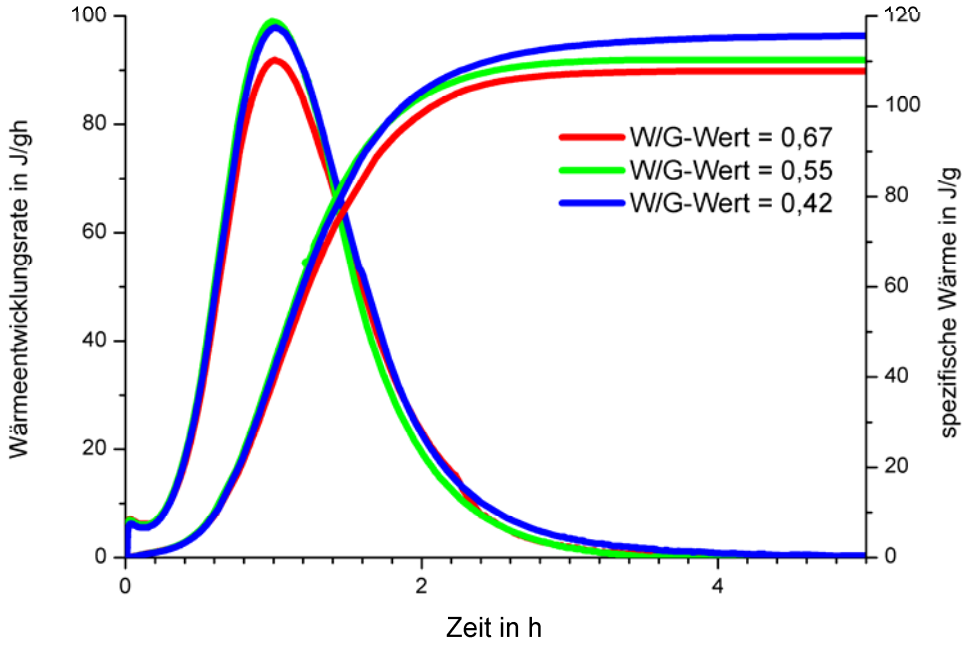


Abb. 10: Verlauf der Wärmeentwicklung mittels DCA; 8 g Gips mit W/G Wert von 0,67; 0,55 und 0,42

Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei der Wärmeflusskalorimetrie ist zu beachten, dass es sich um eine integrale Methode handelt, exotherme und endotherme Effekte die zeitgleich ablaufen heben sich auf. Bei dem untersuchten System treten hauptsächlich exotherme Effekte auf. Ein signifikanter Einfluss auf die Morphologie im untersuchten Wasser/Gips-Wertebereich, von ca. 0,4 bis 2, konnte nicht festgestellt werden, da die mit der LM beobachteten Morphologien für verschiedene Gipse exakt denen entsprechen, welche mit der REM festgestellt wurden. Ein Einfluss auf die Hydratationsgeschwindigkeit konnte ebenfalls nicht festgestellt werden, da die Maxima der DCA-Kurven übereinstimmen. Demnach können die Ergebnisse der *in situ* Lichtmikroskopie trotz des ungünstigen Wasser/Gips-Wertes als repräsentativ angenommen werden.

Literatur

[1] Pritzel, C.; Wenzel, T.; Trettin, R.: Einfluss des Wasser/Gips-Wertes auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Kristallmorphologie von Gipsen, Poster, GDCh Tagung: Gemeinsame Tagung der Fachgruppen Bauchemie und Lackchemie, Koblenz, 2008

Verfasser:

Christian Pritzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

pritzel@chemie.uni-siegen.de

Prof. Dr. Reinhard Trettin
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

trettin@chemie.uni-siegen.de

Birgit Weitzel
Institut für Bau- und Werkstoffchemie
Universität Siegen
Paul-Bonatz-Str. 9-11

D – 57076 Siegen

weitzel@chemie.uni-siegen.de

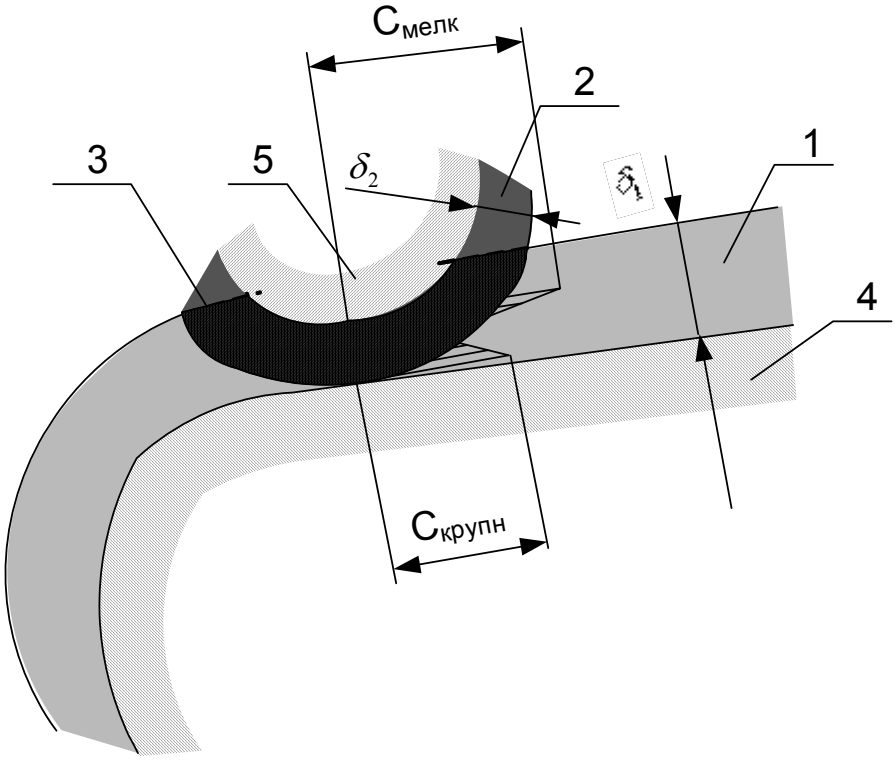
Petropavlovskaya V.B., Belov V. V., Buryanoff A.F., Novichenkova T.B.
Rußland, Die Tverer staatliche technische Universität, Das russische Forschungsinstitut der Baustoffe namens P.P. Budnikoff

DIE BILDUNG DER STRUKTUR IN DEN SYSTEMEN AUFGRUND DES ZWEIWASSERGIPSES

Der Mechanismus der Bildung der Struktur ist nach dem Schema ohne Hydratation, der A.F.Polak angeboten ist, auf dem Zusammenwachsen der Teilchen der grossen Fraktion des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums in den dispersen Systemen auf Kosten von der vollen Auflösung der Teilchen der kleinen Fraktion und der Größe der grossen Teilchen bis zur Bildung der Kontakte zwischen ihnen, d.h. auf Kosten von Rekristallisation [1] gegründet. Die Geschwindigkeit der Bildung der Struktur klärt sich von der Diffusionsgeschwindigkeit des Stoffes der sich auflösenden Teilchen der Fraktion des kleinen Umfanges zur Oberfläche der Teilchen der Fraktion des großen Umfanges des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums in diesem Fall, also verläuft der Prozess im Laufe der langwierigen Periode der Uhrzeit, was unter Anwendung von der Technologie des Pressens der Mischung mit dem großen Inhalt des Wassers mit der Nutzung der Filter [2,3] möglich ist. Doch bringt die Nutzung solcher Technologie zum Kompliziertwerden des Prozesses des Erhaltens der Erzeugnisse und dem Entstehen ökologischer Probleme, die mit der Verwertung des bekommenen Filtrates [4] verbunden sind. Im Falle der Anwendung des Zusatzes des Halbwassergipses für die Errungenschaft der geforderten Stufe der Konzentration der Lösung wird der Prozess der Bildung der Struktur beschleunigt, aber es wird die Energieintensität der Technologie [4] erhöht.

Unter den Bedingungen halbtrockenes Pressens bildet das Wasser, das sich in den feinen Filmen auf der Oberflächen der Teilchen befindet, die Lösung, dessen Konzentration vom Umfang der Teilchen und der Entfernung von der festen Oberfläche [5] abhängt. Bei der Annäherung der Teilchen des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums verschiedenen Umfanges bis zur Entfernung, bei der sich befindend bei der Oberfläche jedes der Teilchen die Schichten der Lösung überlagert werden, zeigt sich das Teilchen mit dem großen Durchmesser in der Lösung, die Konzentration in den ist mehr in Bezug auf sie, es entstehen die Bedingungen für die Bildung der Kontakte. Der Prozess der Kondensation des aufgelösten Stoffes geschieht an den Plätzen der Kontakte der Teilchen am aktivsten, wo die negative Krümmung maximal ist. Der feste Stoff in den aktiven Zentren wird spontan, ohne Energieaufwand verdichtet, was zur Bildung des

Phasekontaktes zwischen den Teilchen führt. Der Prozess steigert sich infolge der fiziko-chemischen Gleichartigkeit der Unterlage und der Neubildung.



Die Zeichnung 1. Das Modell der Bildung der Kontakte an den Plätzen der Annäherung der Teilchen des Zweiwassergipses mit verschiedener Lösbarkeit: 1 - die Schicht der Lösung bei der Oberfläche des großen Teilchens; 2 - die Schicht der Lösung bei der Oberfläche des kleinen Teilchens; 3 - die Zone der Vermischung der Schichten der großen und kleinen Teilchen; $C_{мелк.}$ - die Konzentration der Lösung bei der Oberfläche des kleinen Teilchens; $C_{крупн.}$ - die Konzentration der Lösung bei der Oberfläche des großen Teilchens; $\delta_{1,2}$ - die Dicke der Schicht der Lösung bei der Oberfläche des Teilchens; 4, 5 - die großen und kleinen Teilchen entsprechend

Für das Entstehen der Kontakte im System Abbinden, wo der Hydratation nicht geschieht, man ist notwendig nicht nur, bestimmt Übersättigung der Lösung unterstützen, sondern auch, die Teilchen des Zweihydrates auf die Entfernungen der Handlung der Kräfte, die nahe gelten zuzugehen, dass bei der Realisierung des angebotenen Mechanismus der Bildung der Struktur auf Kosten von der Anwendung des äusserlichen Drucks erreicht wird.

Wegen dessen, dass sich die Bildung der ersten Kontakte der Struktur Abbinden ohne Teilnahme der Hydratation aufgrund des Zweiwassergipses wie vom Vorhandensein der feinen Filme der Lösung auf die Oberflächen der Teilchen des Zweihydrates klärt, dessen Konzentration sich vom Umfang der Teilchen, die an der Auflösung teilnehmen klären wird, als auch der Größe des äusserlichen mechanischen Drucks, so soll in den

gegebenen Forschungen die hohe Haltbarkeit des bekommenen Materials auf Kosten von der Bildung der festen primären Kontakte gewährleistet werden, was die Nutzung des Pressens und der niedrigen Stufe Übersättigen zur Zeit der kurzzeitigen Anwendung des äusserlichen Drucks und der Bildung der Kristalle des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums des optimalen Umfanges bei nicht hoch Übersättigen in weiter, nach der Abnahme der Belastung seinerseits fordert. Also ist im System Abbinden ohne Teilnahme der Hydratation die optimale Kombination zwei Faktoren notwendig: Des Vorhandenseins der Teilchen bestimmter Umfänge, was von der Anwendung der Mischungen erreicht wird, in die der Getreidebestand normiert wird gewährleistet die notwendige Stufe Übersättigen, und des äusserlichen Drucks eben. In den dispersen Systemen ohne Teilnahme der Hydratation aufgrund des Zweihydrates bestimmt der Getreidebestand der Mischung nicht nur die Stufe Übersättigen, sondern auch die Fläche, und die Zahl der sich bildenden Kontakte, die die aktiven Zentren der Kristallisation sind, und, also und die Haltbarkeit der sich bildenden dabei Struktur. Die Zahl solcher Kontakte zwischen den Teilchen im polygranularen System hängt vom Verhältnis ihrer Durchmesser ab. Dieses Verhältnis soll das Maximum der Kontakte in der Einheit des Umfanges gewährleisten und, optimal in Bezug auf die Lösbarkeit zu sein. Die Fläche des einzelnen Kontaktes klärt sich vom Umfang der Teilchen, also muss man für die Erhöhung der Haltbarkeit bei Abbinden ohne Teilnahme der Hydratation den Getreidebestand des Systems nicht nur in Bezug auf die Stufe Übersättigen, sondern auch in Bezug auf die Fläche des einzelnen Kontaktes optimieren.

Der angebotene Mechanismus war ohne Teilnahme der Hydratation von den Forschungen der Lösbarkeit der dispersen Systeme des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums und der Haltbarkeit der Struktur bestätigt. In den Forschungen wurde der Zweiwassergips - der Abgang der keramischen Produktion verwendet. In der Arbeit wurden die binären Rohstoffmischungen verwendet. Sie sind aus den Pulvern des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums verschiedener Stufe der Zerkleinerung [6] vorbereitet. Die Pulver waren von der Zerkleinerung auf dem Backenbrecher und der Zerkleinerung in der labormässigen Kugelmühle bekommen. Vermischten die Pulver bei der Vorbereitung der binären Rohstoffmischungen manuell. Für die Optimierung des Getreidebestandes des dispersen Systems aufgrund des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums nach der Größe der Lösbarkeit wurden "die Monofraktionen" verwendet, die durchsieben der polygranularen Pulver des Zweihydrates bekamen. In der vorliegenden Arbeit wird "die Monofraktion" von der Bestimmung die Mischung der Teilchen mit dem

genügend engen Umfang der Variation des Umfanges der Körner verstanden. Die Lösbarkeit der Rohstoffmischungen des Zweiwassergipses klärte sich mit der Nutzung des Gerätes «MULTYTEST KSL-101», und wurde mit der Größe der Gleichgewichtskonzentration (weiter - die Konzentration) charakterisiert. Die Dimensionen wurden durch jede 10 Minuten im Laufe 1 Stunde durchgeführt. Die Einschätzung des Einflusses des Getreidebestandes auf die Eigenschaften der Gipssysteme, die ohne die Hydratation bekommen werden, führten auf den Mustern-Zylinder mit der Höhe und dem Durchmesser 50 mm, hergestellt von der Methode halbtrockenes Pressens mit der Nutzung des Drucks 30 МПа und erprobt auf 28 Tage durch. Abbinden der Muster verwirklichte sich über dem Wasser.Die Forschungen der Lösbarkeit der dispersen Systeme haben aufgrund des technogenen Zweiwassergipses vorgeführt, dass die Konzentration der Lösung vom Getreidebestand des dispersen Systems abhängt. In den homodispersen Systemen klärt sich die Konzentration der Lösung vom Umfang der Teilchen, die das System bilden, d.h. dem Umfang der Teilchen der vorliegenden "Monofraktion". In den polygranularen Mischungen hängt die Konzentration der Lösung und vom Prozentsatz verschiedener Fraktionen im Bestande von der Mischung ab. Bei der Vermischung "der Monofraktionen", die mit verschiedenem Umfang der Teilchen charakterisiert werden, die gemessene mittlere Konzentration der Lösung hängt vom Prozentsatz der abgesonderten "Monofraktionen ab" und hat die Abweichung von den Rechenwerten, die nach der Regel der Additivität bekommen sind. Die meisten Abweichungen sind für die binären Mischungen, die 50-75 % die mehr kleine "Monofraktionen" des Zweihydrates enthalten charakteristisch. Die meiste Abweichung des gemessenen Wertes der Konzentration der Lösung von rechen-werden beim Verhältnis der Durchmesser der kleinen und großen Fraktion des Zweiwassergipses 1:16 beobachtet. Also wenn sich die Teilchen verschiedenen Umfanges in verschiedenen Umfängen, so wird die Lösung gleichgewichts-auf den Beziehungen zu den kleinen Teilchen, gesättigter in Bezug auf die großen Teilchen befinden. Wenn sich die Teilchen in einem Umfang befinden, so wird infolge der Diffusion die Konzentration der Lösungen auf einigem Löschen von ihrer Oberfläche ausgeglichen. Doch wird im Umfang bei der Oberfläche der sich auflösenden Teilchen die Schicht der Lösung, dessen Konzentration sich vom Wert, der der Gleichgewichtskonzentration entspricht ändern wird, eigen den Teilchen des gegebenen Durchmessers, bis zur mittleren Lösbarkeit im ganzen System gespeichert. So klärt sich die Lösbarkeit des Zweiwassergipses von seiner Dispersität und dem Verhältnis der Durchmesser der Teilchen, die in der Mischungen enthalten sind, und bei den

optimalen Werten dieser Parameter werden die Bedingungen für das Entstehen der Kontakte im sich verhärtenden System, bestimmend die Haltbarkeit der sich bildenden Struktur Abbinden ohne Hydratation erstellt.

Die Nutzung der polygranularen Pulver und ihrer Mischungen lässt zu, die Stufe Übersättigen im System Abbinden ohne Hydratation zu regulieren. In den früher erfüllten Forschungen ist bestimmt, dass gleichgewichts-in Bezug auf die Konzentration der Zustand für den untersuchten Umfang der mittleren Umfänge der Teilchen von 0,14 bis zu 2,5 mm im Abstand von zehn ersten Minuten der Auflösung [7] erreicht wird, was die Möglichkeit der Bildung der Gebiete Übersättigen in den Kontaktstellen der Teilchen verschiedenen Durchmessers unmittelbar zur Zeit des Pressens gewährleistet.

Von den früher durchgeführten Forschungen der Haltbarkeit der gepressten Systeme aufgrund der Mischung der polygranularen Pulver des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums wird die Bildung der primären Kontakte zwischen den Kristallen unmittelbar zur Zeit der Anwendung der Belastung [5] bestätigt. Die Haltbarkeit der Muster, die durch die 2 Stunden erprobt sind, bildet 50 % von ihrer Haltbarkeit im Alter von 28 Tagen. Die Ergebnisse der Forschungen der Abhängigkeit der Lösbarkeit und der Haltbarkeit vom Getreidebestand der dispersen Systeme werden aufgrund des Zweihydrates mit den dargelegten theoretischen Lagen übereinstimmen. Beim polygranularen Bestand der Rohstoffmischung nimmt die Haltbarkeit der Struktur mit der Vergrößerung der Dispersität, der die Erhöhung bedingenden Lösbarkeit des Zweiwassergipses [7 zu]. Es klärt sich damit, dass bei der Erhöhung der Lösbarkeit die Zahl des Materials für die Bildung der Phasekontakte zwischen den Teilchen des Zweihydrates und ihre Zahl in der Einheit des Umfanges zunimmt. Unter Anwendung vom binären System des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums die Haltbarkeit ist höher der Haltbarkeit, die für die polygranularen Bestände bekommen ist musterhaft. Doch wird die Haltbarkeit der Struktur aufgrund der binären Mischung der polygranularen Pulver nicht proportional zur Vergrößerung des Inhalts des Pulvers der feinen Zerkleinerung im Bestande von der Mischung erhöht, und hat die extreme Abhängigkeit infolge der Vergrößerung der Zahl der aktiven Zentren der Kristallisation auf Kosten von verschiedener Dispersität, dass die Lagen der angebotenen Hypothese über die bestimmende Rolle der aktiven Zentren der Kristallisation auch bestätigt.

So im polygranularen System auf Kosten von der Regulierung des Getreidebestandes des verflachten Zweihydrates des Sulfates des Kalziums möglich die Errungenschaft der notwendigen Stufe Übersättigen auf Kosten von den eigenen Ressourcen, ohne

Mehraufwand. Der angebotene Mechanismus Abbinden der dispersen Systeme fordert aufgrund des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums die Bildung Übersättigen in der ganzen Masse der Lösung nicht, was zulässt, die Technologie zu vereinfachen und, ihre zugänglicher für die Produktion der Gipserzeugnisse wie auf geltend, als auch auf den erstellten Unternehmen der Baustoffe zu machen. Das Tutorial des Pulvers der groben Zerkleinerung in den Bestand der Mischung verringert den Energieaufwand auf die Zerkleinerung, dass auch zulässt, die Effektivität der Produktion zu erhöhen. Die Kombination des Hyperpressens und der Optimierung des Getreidebestandes lässt zu, die Materialien für das Schema Abbinden ohne Hydratation mit den hohen fiziko-mechanischen Charakteristiken zu bekommen.

Das Literaturverzeichnis

1. Polak, A.F., Über die Möglichkeit der Bildung der Strukturen aufgrund des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums [den Text]/A.F. Polak, I.M.Ljashkevichs, W. W. Babkov, G.S.Raptunovichs, R.A.Anvarov//der Nachricht der Hochschulen. - 1987. - №10. - C.60

2. Polak, A.F., Zur Theorie der Haltbarkeit der sich verhärtenden strickenden Systeme [den Text]/A.F. Polak, die Vervollkommnung des industriellen und bürgerlichen Baues. - M, 1976, mit. 90-104.

3. Ljashkevich, I.M. Über die Möglichkeit der Bildung der Strukturen aufgrund des Zweihydrates des Sulfates des Kalziums [den Text] / I.M.Ljashkevich, G.S.Raptunovichs, A.F.polak//der Nachricht vuzov. - 1985. №12. C.55 - 59.

4. Mirsaev, R.N. Die Abfälle der chemischen Industrie in der Produktion der Erzeugnisse für die Wände [den Text] / R.N.Mirsaev, W. W. Babkov, S.S.Junusovas, L.K.Kusnezow V. Недосеко, A.I.Gabitov. - M: die Chemie, 2004. - 176 mit.

5. Petropavlovskaya, V.B. Die Nutzung der technogenen Abfälle des Gipses im gepressten Verbundwerkstoff [den Text]/V.B. Petropavlovskaya. - das Referat der Dissertation. - TSTU, 2005. - 24 mit.

6. Die Fruchtpaste. 2278841 Russische Föderationen. Die Rohstoffmischung für die Herstellung der Gipserzeugnisse und die Weise ihrer Herstellung [den Text] / Jh. B.Petropavlovskajas, N.G.Kedrova u.a.; №2005102451/03;

7. Petropavlovskaya, V.B. Die sich verhärtenden Systeme aufgrund der Pulver des Zweiwassergipses [den Text] / V.B. Petropavlovskaya, W. W. Belov, A.F. Buryanoff//die Baustoffe. 2007. № 12. S.46-47.

Lessowik W.S., Dr.-Ing, Professor
Tschernyschewa N.W., Kandidat der technischen Wissenschaften, Dozentin
Technologische Schuchow-Staatsuniversität Belgorod

Zusammengesetzte Gipsbindemittel unter Anwendung vom technogenen Rohstoff

Eines der wichtigsten Probleme der Baustoffindustrie ist die Entwicklung der einheimischen Produktion von effektiven Baustoffen auf der Basis der harmonischen und balancierten Tätigkeit bezüglich auf die Umwelt, der Ökonomie von Material-, Brennstoff- und Energieressourcen der maximalen Ausnutzung vom ortlichen technogenen Rohstoff. Im Zusammenhang damit sind die Baustoffe und die Erzeugnisse auf der Basis von Gipsbindemitteln aussichtsreich (G.B.). Das hängt von der Verarbeitungseffektivität des allerorts verbreiteten Gipsrohstoffes in die Gipsbindemittel, von der Herstellung aus diesem Baustoff der zusammengesetzten Gipsbindemittel (z.G.B) der erhöhten Wasserbeständigkeit, von den hohen technischen und ökologischen Kennzahlen der Materialeigenschaften und von aus ihnen produzierten Erzeugnissen ab. Als aktiver Zusatz in ihrer Zusammensetzung werden, in der Regel, verschiedene kieselerdehaltige Anfälle von unterschiedlichen Produktionen eingesetzt [1-6].

Im Lehrstuhl „Bauwerkstoffkunde, Erzeugnisse und Konstruktionen“ der Belgoroder Technologischen Schuchow - Staatsuniversität werden die Untersuchungen durchgeführt, die mit der Ausarbeitung von den zusammengesetzten Gipsbindemitteln (z.G.B.) der erhöhten Wasserbeständigkeit unter Anwendung vom technogenen kieselerdehaltigen Rohstoff und von Komposita auf ihrer Grundlage verbunden sind.

Für die Herstellung von zusammengesetzten Gipsbindemitteln wurden in diesen Untersuchungen Gipsbindemittel Г-5Б II (Gost 125-79) des Astrachaner Gipskombinates und Portlandzement ЦЕМ I 42,5 H (GAG „Belgoroder Zement“) verwendet. Als aktive kieselerdehaltige Zusätze

wurden hochdisperse Füllstoffe gebraucht, die durch feine Zerkleinerung von Industrieabfällen der Naßmagnetabscheidung von Eisenquarziten (Abfälle der N.M.A.) und durch die Aussiebung der Zerkleinerung vom Quarzitsandstein des Lebedinsker Bergaufbereitungskombinates hergestellt wurden.

Die Abfälle der Naßmagnetabscheidung sind ein Nebenprodukt der Aufbereitung von Eisenquarziten. Dieses Nebenprodukt ist ein technogener feindisperser und polymineraler Sand der dunkelgrauen Farbe, der aus den nichtgerollten Quarzteilchen (etwa 60 %), Feldspaten, Amfibolen, Karbonaten, Magnetit, Hämatit und ihren Aggregaten besteht. Der Körnungsmodul von Abfällen ist bedeutend weniger als 1.

In Abfällen der Naßmagnetabscheidung befindet sich der diagenetische Quarz (chalzedone Ungleichartigkeit des schwachgeordneten und reaktionsfähigen Quarzes), zwei Ungleichartigkeiten vom Methamorphogenquarz: größere Körnung (bis 0,1 mm), - höherer Temperatur und kleinere Körnung – niedriger Temperatur mit kleinem Kristallgrad. Manchmal gibt es kontakt- methamorphischer Quarz mit größerem Kristallgrad. Bei der Zusammenwirkung mit den Neubildungen des Zementsteines ist Hämatit ein reaktionsfähigeres eisenhaltiges Mineral.

In den Halden der Kursker Magnetanomalie betragen die Vorräte solches Sandes Hunderte von Millionen Tonnen. Das gibt die Möglichkeit, diese Vorräte als die mächtige Rohstoffbasis für die Baustoffindustrie im Ganzen und die Produktion von zusammengesetzten Gipsbindemitteln im Einzelnen zu betrachten.

Die Aussiebung der Zerkleinerung vom Quarzitsandstein ist der Abfall des Bergverarbeitungskombinates „Lebedinsker Bergaufbereitungskombinat“. Die Quarzitsandsteine sind abgespaltete zugleichgewonnene Gesteine, die sich auf dem ganzen Territorium von Eisenerzlagerstätten der Kursker Magnetanomalie befinden. Der Körnungsmodul der Zerkleinerungsaussiebung vom Quarzitsandstein = 3,7

(M_k = 3,7). Bei der Zerkleinerung und Mahlung werden die Quarzitsandsteine teilweise amorphisiert und in einen aktiven Mineralzusatz verwandelt.

Die Menge vom aktiven Mineralzusatz der zusammengesetzten Gipsbindemittel hängt vom Gehalt der amorphen SiO_2 und Al_2O_3 und von der Menge dieses Zusatzes ab. Ihre Hauptfunktion ist die Senkung der Konzentration von Kalziumhydroxid im härtenden System. Die chemische Zusammensetzung von Mineralzusätzen ist in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung von Mineralzusätzen

Material	Inhalt, %											
	SiO_2	Al_2O_3	$Fe_{об}$ (Fe_2O_3, FeO)	P_2O_5	CaO	MgO	MnO	Na_2O+ +K_2O	SO_3	TiO_2	Verluste/ beim Glühen	Summe
Quarzitsand-stein	93,32	2,61	(0,42, 0,81)	-	0,46	0,66	-	0,22+ +0,65	0,01	0,16	0,65	99,97
Abfälle der Naβmagnet-abscheidung	71,17	1,83	(17,7, 2,58)	-	1,95	1,83	0,04	0,42+ +0,47	0,15	-	2	100,1

Von der Wirkungseffektivität der feingemahlenen Kieselerdezusätzen zeugt die Senkung der in speziellen Präparaten enthaltenden Kalziumoxydkonzentration (Tabelle 2), die die Wassersuspensionen des Halbwassergipses, Portlandzementes und Mineralzusätzes sind, bis zu reglamentierenden Grenzen (nicht höher als 1,1 und 0.85 g/l umgerechnet auf Kalziumoxyd) so auch auf den fünften und siebenten Tag (nach technischen Bedingungen 21–31–62–89 – Gipszement – Puzzolanbindemittel) – Abb.1

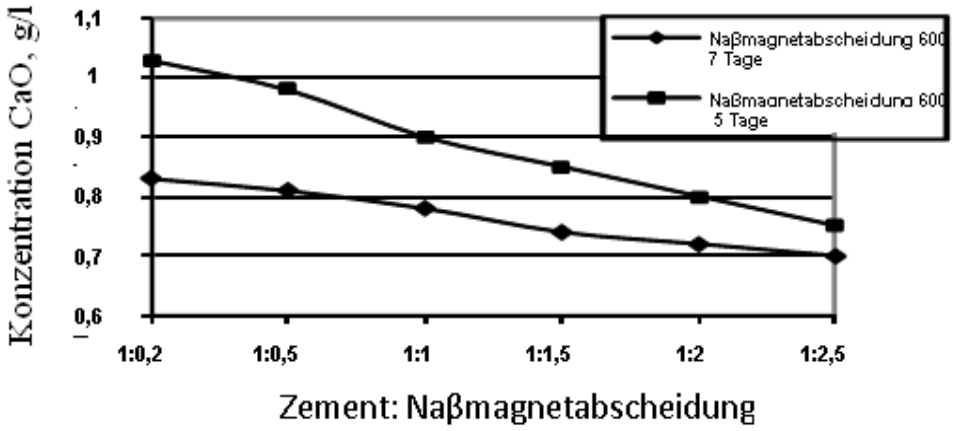
Tabelle2

Gehalte von Präparaten für CaO- Konzentrationbestimmung in der Wassersuspension der zusammengesetzten Gipsbindmittel

№ №	Materialen		
	Gipsbindemittel,g.	Zement des Belgoroder Werkes, g.	Aktiver Mineralzusatz,g.
1	4	2,5	0,5

2	4	2,5	1,25
3	4	2,5	2,5
4	4	2,5	3,75
5	4	2,5	5
6	4	2,5	6

a)



b)

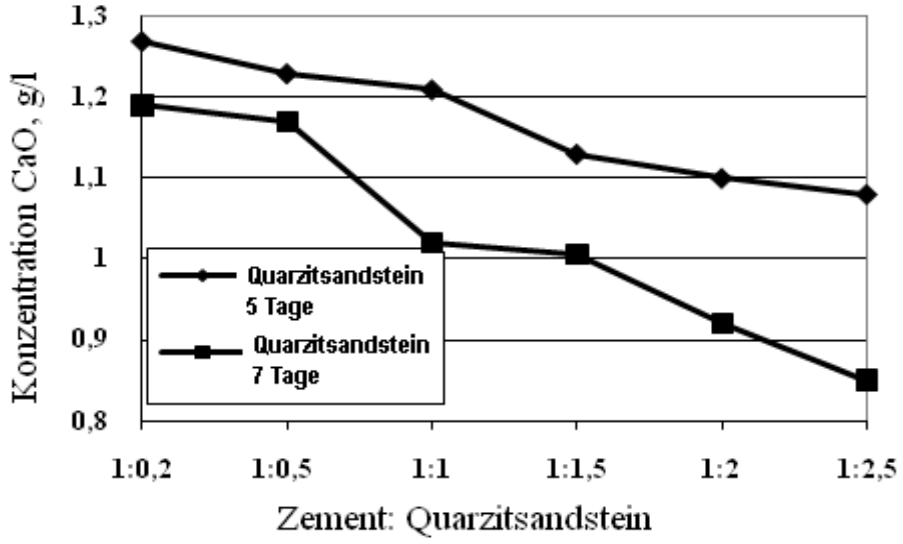


Abb.1 Veränderung der CaO-Konzentration in der wäßrigen Suspension von zusammengesetzten Gipsbindemitteln bei der Einführung: a) der Abfälle der Naßmagnetabscheidung; b) des Quarzitsandsteines

Es wurde CaO-Konzentration in den Lösungen festgestellt: **mit den Abfällen der Naβmagnetabscheidung** – in 5 Tagen bis 0,75 – 1,03g/l, in 7 Tagen bis 0.64 – 0,82 g/l beim unbedingten Verhältnis Zusatz/Zement = 1:1; mit Quarzitsandstein – in 5 Tagen bis 0,98 – 1,13 g/l, in 7 Tagen bis 0,79 – 0,86 g/l beim unbedingten Verhältnis Zusatz /Zement = 1:2 -2,5, was für die Gehälte kennzeichnend ist , die die bestimmte Menge von aktiven Naturmineralzusätzen enthalten.

Feinmehlige Mineralzusätze besitzen groβe spezifische Fläche (Tabelle 3), hohe Dispersion und, als Folge, erhöhte Reaktionsfähigkeit.

Tabelle 3

Kennwerte der Eigenschaften von feinmehligen Mineralzusätzen

Kennwert	Feinmehlige Mineralzusätze	
	Naβmagnet abscheidung	Quarzitsandstein
Spezifische Fläche (Meβgerät)-2, m^2/kg	600	600
Spezifische Fläche auf dem Sorbigerät M (4-pünktliche Methode BET, m^2/kg	2960	2520
Porenvolumen mit R <19,4 nanometer, m^3/kg	0,000014	0,000012

Die erhöhte Aktivität der Kieselerdekomponente und ihre mechanische Destruktion beschleunigen Hydrolyse von Klinkerminiralen durch die Bindung $Ca(OH)_2$ mit der Bildung der zusätzlichen Portionen CSH(B) auf Rechnung von Teilchen der Nanoabmessungen, die die Rolle der Kristallisationskeime von neuen Phasen spielen. Sie tragen zur bedeutenden Vergröβerung der Zahl von aktiven Zentren in der Einheit des Materialvolumens bei. Dies ermöglicht, den Verlauf der Ettringitsbildung zu regeln, zur Syntese der spezifischen Morphologie von Neubildungen zu führen und bedeutende Vergröβerung der Festigkeit von z.G.B. zu sichern und ihre Wasserbeständigkeit zu erhöhen.

In Bezug auf die erhaltenen Angaben, ist es empfehlenswert, folgende Gehalte von zusammengesetzten Gipsbindemitteln, M%: z.G.B. 50-70, Portlandzement 10-20, Kieselerdezusatz 10-30 einzusetzen. Die

Zusammensetzungen von Kompositionsgipsbindemitteln und ihre Haupteigenschaften sind in der Tabelle 4 angegeben.

In dem vorliegenden Beitrag sind vergleichende Korngrößenuntersuchungen von Komponenten der Kompositionsgipsbindemittel durch die Laserkorn-zusammensetzung (MikroSizer 201) dargestellt. Diese Untersuchungen ermöglichen die Teilchenabmessungen (von 0,2 bis 600 mkm) und ihren Prozentgehalt im analysierenden Stoff direkt zu bestimmen.

Tabelle 4

Einfluβ der spezifischen Fläche von Mineralaussätzen auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften von den zusammengesetzten Gipsbindemitteln* (wässrige Bindemittel = 0,5)

Art des kieselerdeenthaltenden Zusatzes	Spezifische Fläche des Zusatzes m^2/kg	Beweglichkeit, m	Abbindungs-fristen, s		Druckfestigkeitsgrenze MPA, in den Fristen				Erweichungskoeffizient, K_p
			Beginn	Ende	2 Stunden	7 Tage	28 Tage	trocken	
Abfälle der Naβmagnetabscheidung	300	0,190	570	750	5,1	12,15	15,2	21,5	0,72
	450	0,180	540	720	5,3	12,6	15,6	20,6	0,74
	600	0,175	540	720	5,5	12,75	16,8	22,0	0,78
	2000	0,160	540	720	5,82	14,56	20,3	24,3	0,78
Quarzitsandstein **	600	0,180	510	690	3,72	10,12	15,59	21,3	0,75

Zusammensetzung von Kompositionsgipsbindemitteln, M%: *Gips: Zement: Zusatz = 70:15:15;
** Gips : Zement: Zusatz = 64:12:24

Im Korngrößenvergleich von Zement, Gips und Kompositionsgipsbindemitteln wurde es festgestellt, daβ das Verteilungsdiagramm der Teilchenabmessungen von Portlandzement einmodal, glatt, flieβend mit der deutlichen Spitze in der Teilchenzone 40,45 – 90,05 mkm ist. Gips zeigt die deutliche Spitze in der Teilchenzone 8,16 – 40,45 mkm, in der Teilchenzone mit den Abmessungen 0,33 – 3,67 werden 2 deutliche Spitzen und der Anstieg der feineren Fraktion fast zweifach im Vergleich zum Portlandzement beobachtet (Abb.2).

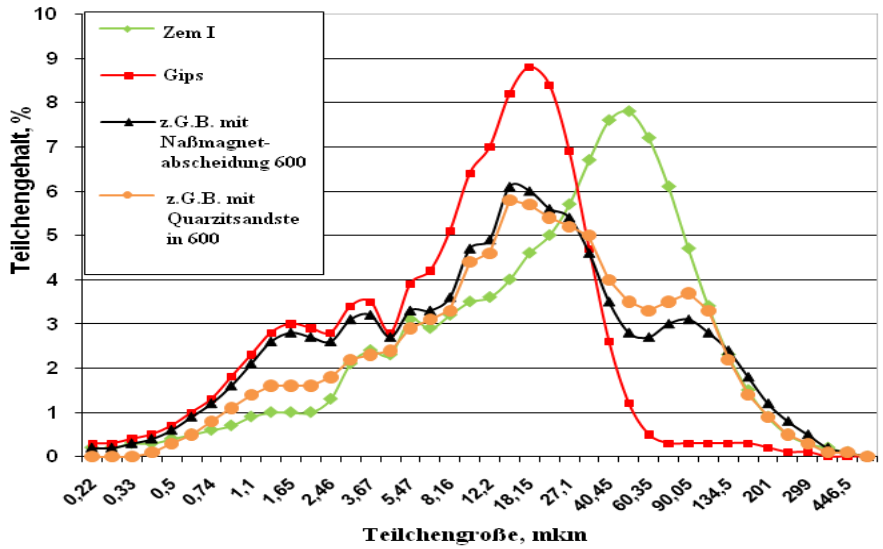


Abb.2 Korngröβe von den zusammengesetzten Gipsbindemitteln, Zement und Gips.

Die zusammengesetzten Gipsbindemittel mit den Abfällen der Naβmagnetabscheidung und des Quarzitsandsteines zeigen 4 deutlich ausgedrückte Spitzen :

1- Maximalgehalt von Teilchen 90,05 – 201 mkm

2 – Maximalgehalt von Teilchen 5,47 – 40,45 mkm

3 - Maximalgehalt von Teilchen 2,46 – 5,47 mkm

4 - Maximalgehalt von Teilchen 0,74 – 2,46 mkm

In den Kompositionsgipsbindemitteln ergibt sich dabei mit den Abällen der Naβmagnetabscheidung die gröβte Menge von der feinen Fraktionen (Fraktionsgröβe von 0,22 bis 8 mkm), deren Gehalt den Wasserverbrauch sowohl des Mineralzusatzes als auch der zusammengesetzten Gipsbindemittel erhöht. Dies wird experimentell bestätigt. Wir betrachten als zweckmäβig die Zerkleinerung von Kieselerdezusätzen bis zur spezifischen Fläche 600 m^2/kg. Aus den untersuchenden Mineralzusätzen sind die Abfälle der Naβmagnetabscheidung von besonderer Bedeutung, weil die Kompositionsgipsbindemittel auf ihrer Basis höhere Kennwerte der Druckfestigkeit (R_{druck}= 22-24 MPA) und Wasserbestätigkeit (K_p=0,78) haben.

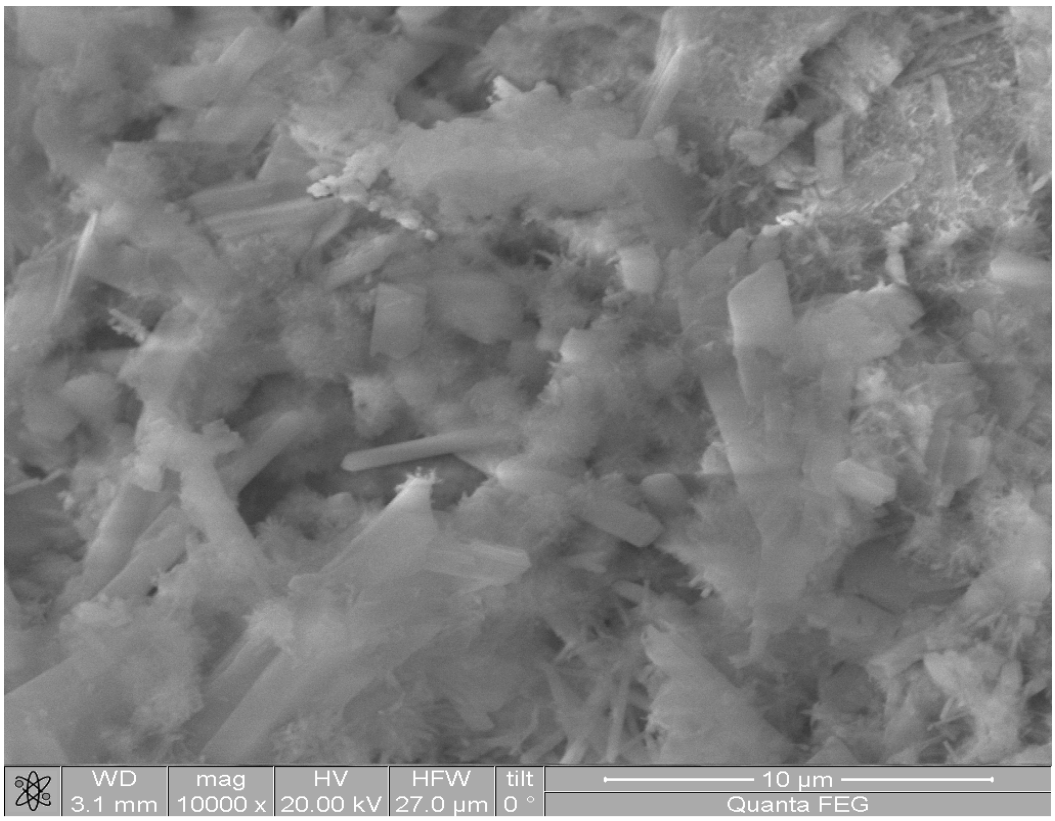
In verschiedenen Erhärtungsfristen wurden Komplexuntersuchungen des Phasenbestandes, der Hydrationprozesse und der Steinstrukturbildung auf den

Kompositionsgipsbindemitteln mit den Abfällen der Naβmagnetabscheidung durch die Röntgenstruktur-Differentialthermoanalysen durchgeführt

Der hauptzementierende Stoff in den untersuchten Proben ist der zweiwässrige Kalziumsulfat (*d* =7,62; 4,28; 3,81… Å). Die Röntgendiagramme enthalten auch die Kalziumkarbonatlinien (*d*=2,502; 2,088; 1,89 …Å), Quarzlinien (*d*=3,34;1,54…Å), und des teilweise kristallisierten tobermoritänlichen Kalziumhydrosilikates (*d*=11,3; 5,00; 3,07; 2,87; 2,79; 2,41;1.99; 1.84; 1,81…Å), Portlanditspuren (*d* = 2,73; 1,95; 1,93; 1,78…Å). Ettringitslinien wurden in den Proben des Alters von 7 Tagen (*d*=5,6; 4,92…Å) erkannt.. Im Alter eines Jahres zeigt das Röntgendiagramm nur die Ettringitsspuren. Im Röntgendiagramm, der im Laufe eines Jahres erhärteten Steinproben, reduzierte die Linienintensität $Ca(OH_2)$ und C_2SH_2 , was von der fortlaufenden Hydratation und dem Zusammenbilden des Kalziumhydroxides durch die Kieselerde und Kohlensäure der Luft zeugt.

Auf dem submikroskopischen Stand untersuchte man die Struktur durch die Methode der mindereckigen Röntgengrafie. Mit Hilfe der Elektronenrechenanlage wurden die Charakteristiken der Dispersstruktur von der submikroskopischen Gelkomponente berechnet. Die mittlere Größe von Gelporen betrug 350 Å.

Mikrostruktur (Abb.3) der Steinneubildung besteht aus groβen prismatischen Kristallen vom zweiwäβrigen Gips, aus einzelnen verwachsenden hydratierten Kornen des Kalziumhydrosilikates CSH(B). Zwischen Kristallen der Neubildungen befinden sich groβe und kleine Poren. Dehydratkristalle haben deutliche Kanten und Ecken. Es werden verwachsende Kristalle beobachtet. In den Poren gibt es die Anhäufung von Nadelkristallen der Nanoabmessungen, die aus der Gelmatrize erwachsen und die Poren durchdringend, erhöhen die Zahl von Kontakten.



x10000

Abb.3 Mikrostruktur von Proben des erhärteten Kompositionsgipsmittels mit den Abfällen der Naβmagnetabscheidung.

Es wurden theoretische und experimentelle Untersuchungen auf den Beständen von Kompositionsgipsbindemitteln mit den Abfällen der Naβmagnetabscheidung verwirklicht und ihre physikalisch-mechanische Eigenschaften vom erhärteten Stein bei der fortlaufenden Härtung in der Luft und im Wasser erforscht (Tabelle 5).

Tabelle 5

Kennwerte von physikalisch-mechanischen Eigenschaften des erhärteten zusammengesetzten Gipsbindemittels unter Anwendung von Abfällen der Naβmagnetabscheidung.

Bedingung	Druckfestigkeit, MPa, (in einem Tag)			Erweichungskoeffizient, (in einem Tag)		
	28	90	180	28	90	180
In der Luft Im Wasser	16,8 13,1	17,0 13,4	17,6 14,1	- 0,78	- 0,79	- 0,80

Im Verlauf von Untersuchungen wurden keine Festigkeitssenkung und Zerstörungsmerkmale von Proben beobachtet. Das lässt sich durch intensivere Zusammenbindung $Ca(OH)_2$ in die Kalziumhydrosilikate Typ CSH(B) mit

Hilfe von Stoffen erklären, die sich in der chemisch-aktiven Form befinden. Im Ergebnis wird die Bildung vom dichteren und festigeren Gipszementstein gesichert.

Auf solche Weise wurden die Bestände von z.G.B. erhöhter Wässerbeständigkeit und Festigkeit unter Anwendung als aktiver mineraler Zusatz von feinmehligen Abfällen der Naβmagnetabscheidung entwickelt.

Literatur

1. Ferronskaja A.W. Effektivitätserhöhung der Produktion und Anwendung von Gipsmaterialen und Erzeugnissen. / A.W. Ferronskaja und a.// Sammler von Berichten.– M., 2002,- 249 s.
2. Lessowik W.S. Effektivitätserhöhung der Produktion von Baustoffen unter Berücksichtigung von Berggesteinengenesis: Wissentschaftliche Ausgabe /W.S. Lessowik.- M.: Assoziationsverlag von Bauhochschulen, 2006 – 526 s.
3. Tschernyschew A.Ju. Ausnutzung der Abfälle der Naβmagnetabscheidung von Eisenquarziten für die Ausarbeitung von dauerhaften Beständen der G.Z.P.B. / A.Ju. Tschernyschew, P.W. Lessowik/ Informationsblatt der Belgoroder technologischen Schuchow-Staatsuniversität, -2003.-№5.- S.319-321.
4. Tschernyschewa N.W. Perspektive der Ausnutzung von Gipsbindemitteln und Materialen auf ihrer Basis / N.W. Tschernyschewa, M.B. Naryschkina (M.B. Rybzowa) // Materialen der internationalen wissentschaftlich- technischen Konferenz „Wissentschaft und Jugend zu Anfang des neuen Jahrhunderts“ Belgoroder Technologische Schuchow-Staatsuniversität. – Gubkin, 2009.- Teil 1. - S. 204-205.
5. Korowjakow W.F. Effektivitätserhöhung von Gipsbindemittelln und Betonen auf ihrer Grundlage: Autorenreferat der Doktorendissertation., 2002, - 39 s.
6. Rachimow R.S. Stand und Entwicklungstendenz der Herstellung von Gipsbaustoffen / R.S. Rachimow, M.J. Chaliullin – Baustoffe, № 12, 2010; S. 44 – 46.

A. Gawrisch

Deutsch- ukrainisch- russisches Fachwörterbuch Trockenbau

Die heutige Welt ist durch eine fortlaufend stärkere Spezialisierung menschlicher Kenntnisse und Tätigkeiten geprägt, die ständig neue Bedingungen der fachlichen Verständigung mit sich bringt. Der Sprachgebrauch auf den Gebieten der Wissenschaft und Technik war schon immer Gegenstand von, zum Teil, heftiger Sprachkritik. Nicht nur Laien, sondern auch Fachleute sehen sich immer wieder mit fachsprachlichen Unzulänglichkeiten konfrontiert, die aus einer ungenügenden Kenntnis oder der mangelhaften Beherrschung fachsprachlicher Erscheinungen erwachsen. Solche Unzulänglichkeiten erschweren insbesondere die fachliche Verständigung auf der internationalen Ebene.

In den vergangenen Jahren sind in der Ukraine und in Russland einige zwei- oder dreisprachige Fachwörterbücher für das Bauwesen erschienen/1-6/. Dies beweist die Wichte und Notwendigkeit der Arbeit in dieser Richtung.

Das neue deutsch- ukrainisch- russische Fachwörterbuch Trockenbau /6/, welches vom Lehrstuhl „Warenkunde und Betriebswirtschaft im Bauwesen“ an der Kiewer Nationalen Universität für Bauwesen und Architektur im Jahre 2010 herausgegeben wurde, schließt eine Lücke, die sich aus dem regen Geschäftsverkehr mit Deutschland, aus Warenströmen sowie aus direkten ausländischen Investitionen in die ukrainische Baubranche gebildet hat.

Trockenbau ist ein recht junger Begriff für die ukrainischen Bauleute. Diese für die westliche Welt übliche Bauweise ist – wie übrigens viele andere Technologien – durch die Investitionstätigkeit des deutschen Unternehmens KNAUF in die Ukraine gelangt.

Deutschland hat allein im Jahr 2008 rund 2,7 % seines Bruttoinlandsproduktes (BIP), was elf Milliarden Euro entspricht, in Wissenschaft und Forschung investiert /7; 239/ und ist somit in Europa führend auf diesem Gebiet.

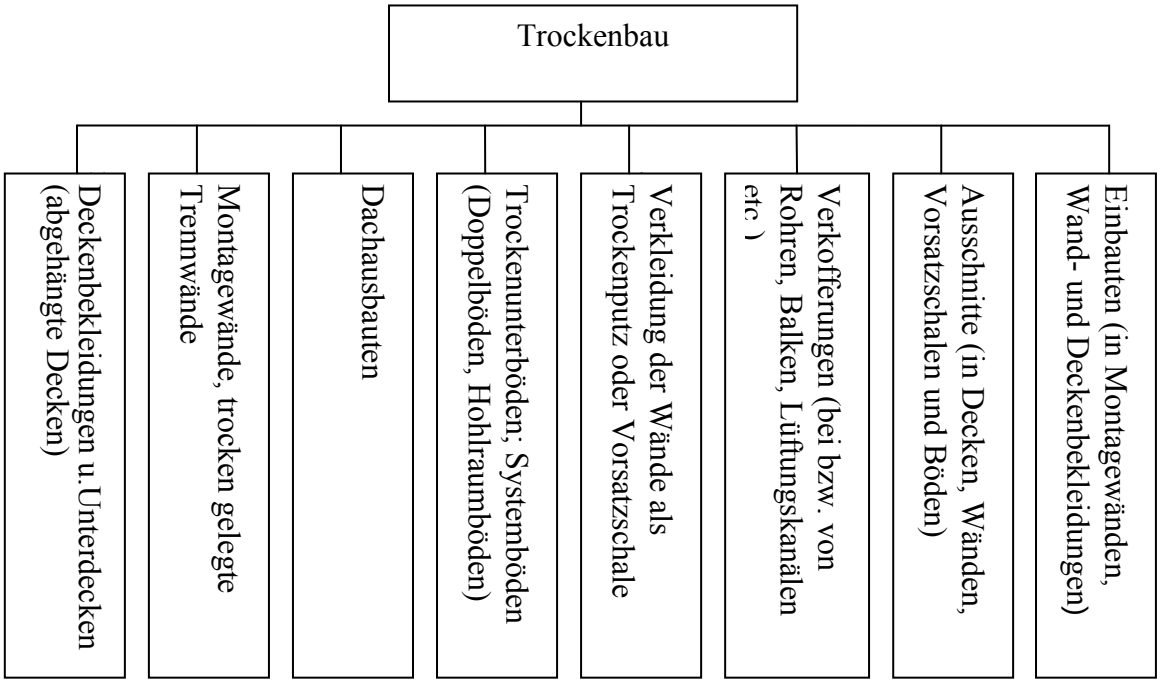
Durch eine ausgewogene und kundenorientierte Marktpolitik, die Mitte der 70- er Jahre von den Gründern des Unternehmens ausgearbeitet wurde, ist KNAUF sehr erfolgreich auf den internationalen Märkten und insbesondere in den ehemaligen GUS-Ländern /8/.

Die deutsche Firma Knauf hat den Markt für Trockenbausysteme in der Ukraine durch zielgerichtete Zusammenarbeit mit den Bauleuten, durch die Vorführungen des Einsatzes der modernen Baustoffe sowie durch die Ausbildung in eigenen Schulungszentren, in den Berufsschulen und an den Bauuniversitäten erschlossen. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass die modernen Gipsbauplatten und Trockengemische mit dem Logo KNAUF assoziiert und „Knauf-Platten“ oder „Knauf-Putze“ genannt werden. So wurden solche Begriffe, wie „HP Start“ (Haftputz Start), „Fugenfüller“, „Rotband“ (Edelhaftputz) u. ä. ins Ukrainische übernommen. Diese Begriffe werden nicht übersetzt, sondern als Bezeichnung des Produktes in der Originalsprache beibehalten.

Nicht nur logogebundene Bezeichnungen, sondern auch Grundbegriffe wie „Trockenbau“ oder „Gipskartonplatte“ mussten im Fachwörterbuch Trockenbau übersetzt und definiert werden. Das war sinnvoll und notwendig, denn auch in Deutschland war der Umfang der Arbeiten, die zum Trockenbau gehören, bis vor Kurzem nicht genau definiert. Erst 2005 erschien der Ergänzungsband zur VOB 2002 (Vergabe- und Vertragsordnung für Bauleistungen) – ATV DIN 18340 „Trockenbauarbeiten“ /9/. Hierin wurde der Leistungsbereich „Trockenbauarbeiten“ erstmals umfassend aufgenommen und beschrieben (Abb. 1).

Abb. 1

Leistungsbereich „Trockenbauarbeiten“



Im „Deutsch-ukrainisch-russischen Fachwörterbuch Trockenbau“ musste der Begriff „Trockenbau“, wie auch mehrere andere fachgebundene Begriffe, genau definiert werden. So z.B. wird der Begriff „Gipskartonplatte“ in der deutschen Fachsprache immer seltener verwendet. Einerseits wurde diese Bezeichnung in der neuen harmonisierten europäischen Norm EN 520 durch den Begriff „Gipsplatte“ ersetzt. Andererseits produziert Knauf heute mehr als 20 Arten Platten, die durch verschiedene Additive, Bindemittel und Armierungsstoffe funktional ganz verschieden sind. So besteht z.B. „Fireboard“ zwar aus dem Gipskern, wird aber nicht von Karton, sondern von Glasfaservlies ummantelt. Hinzu kommt, dass die alte Klassifizierung der Gipskartonplatten in „gewöhnliche“, „wasserabweisende“ und „feuerbeständige“ in den neuen Normen durch die für den Laien nichtssagenden Buchstaben von A bis R ersetzt wurden (Platten Typ A - gewöhnliche, Platten Typ H – wasserabweisende usw.). Aus

diesem Grund mussten derartige Bezeichnungen im Fachwörterbuch Trockenbau nicht nur wörtlich übersetzt, sondern auch kommentiert werden. Somit wurde das Fachwörterbuch an vielen Stellen, wo im Ukrainischen keine äquivalente Bezeichnung existiert, zum Baulexikon mit ausführlicher Erklärung der Bedeutung des deutschen Begriffs.

Solch eine Erläuterung ist auch deshalb sinnvoll, weil manche Begriffe im Deutschen und im Ukrainischen (Russischen) einen völlig anderen Bedeutungsumfang haben. So z.B., ist der Begriff „Trockenputz“ im Ukrainischen - wie früher - ein Sammelbegriff für alle Arten von Gipskartonplatten. Im Deutschen versteht man darunter lediglich die Montagemethode, bei der man die Bauplatten mit Hilfe von Gipsklebstoff an eine Wand anbringt, nicht aber die Befestigung auf Holz- oder Metallunterkonstruktionen mit Hilfe von Schrauben.

Das Wörterbuch umfasst etwa 5. 000 Fachbegriffe und Wortverbindungen vor allem aus dem Bauwesen sowie aus den an den Trockenbau angrenzenden Bereichen, wie Architektur, Design, Geologie, Bauphysik, Bauchemie und Gebäudeinstallation.

Dieses Fachwörterbuch ist aus der mehr als zehnjährigen Erfahrung der Arbeit im Bausektor entstanden. Die Wörter wurden mehreren Fach- und Lehrbüchern entnommen, die im Literaturverzeichnis angegeben werden. Die Autoren, die am Lehrstuhl „Warenkunde und Betriebswirtschaft im Bauwesen“ an der technologischen Fakultät der Kiewer Nationalen Universität für Bauwesen und Architektur tätig sind, drücken den Mitarbeitern der Firma Knauf sowie des Übersetzungsbüros „Intercomservice“ herzlichen Dank für ihre freundliche Unterstützung aus.

Die Wörterbuchlandschaft zählt heute Tausende einsprachige und mehrsprachige Fachwörterbücher, die oft wirklich sehr „expertensprachlich“ ausgerichtet sind. Das Fachwörterbuch Trockenbau könnte jedoch nicht nur für Bauleute, Ingenieure und Architekten, sondern auch für Laien interessant sein, da jeder mindestens einmal im Leben baut, umbaut oder renoviert. Besonders interessant könnte das Fachwörterbuch für die Freunde der deutschen Sprache sein, die öfters staunen, wenn sie zwar alle Worte verstehen, aber keinen Sinn dahinter finden können. Deshalb empfehlen wir diesem Publikum, das Fachwörterbuch Trockenbau durchaus wie ein Lexikon zu benutzen.

Zusammenfassung

Die Arbeit am Fachwörterbuch Trockenbau hat gezeigt, dass:

- bedingt durch den regen Geschäftsverkehr mit Deutschland auf dem Gebiet des Bauwesens und die Tätigkeit der deutschen Firmen in der Ukraine die ukrainische Sprache viele deutsche Wörter (vor allem Fachbegriffe) übernommen hat, die ins Ukrainische nicht übersetzt werden;
- sich der Wortschatz mehrerer Fachgebiete derzeit durch die Vereinigung Europas und durch die Entstehung der neuen europäischen harmonisierten Normen dynamisch verändert;
- durch das Know-how der deutschen Firmen, die sehr viel Mittel in die Forschung und Wissenschaft investieren, ganz neue fach- und logogebundene Begriffe entstehen;
- die alten Termini im Ukrainischen sehr oft an Bedeutungsumfang verlieren, weil die deutschen Äquivalente im dynamischen Wandel sind.

Literatur

/1/ Burjak M.P., Martynenko W.O., Ewseewa G.P. Deutsch-ukrainisch-russisches Fachwörterbuch für die Technologie der Herstellung von Baustoffen und Zellenbetonen. Dnepropetrowsk, PDABA 2007. – 136 S.

/2/ Subowa T.G. Kurzes deutsch - russisches Fachwörterbuch für Trocken- und Leichtbauweise. Krasnodar,“Knauf Marketing“, 2008. – 60 S.

/3/ Мартыненко А.А., Шашкина Н.И, Середа С.Ю., Лазуренко Л.А., Буряк М.П. Русско-англо-немецкий строительный словарь по технологии производства строительных материалов и газобетонных изделий. Днепропетровск: ПГАСА, 2009. -140с.

/4/ Trushina N.A. Neues deutsch-russisches und russisch-deutsches Wörterbuch für Architektur, Bauwesen und Immobilien. Moskauer

Hochschule für Architektur. Moskau, Lebende Sprache, 2009. – S.318.

/5/ Ferronskaja A.B. Produktion und Verwendung der Gipsbaustoffe und -erzeugnisse. Begriffslexikon (Grundbegriffe und Definitionen in russischer und in deutscher Sprache). Moskau, Verlag der Assoziation der Bauhochschulen, 2006. – S.263.

/6/ Gawrisch A.M., Gawrisch M.M., Zachartschenko P.W., Machynja A.A., Movchan S.M., Wassilkowskaja L.A. Deutsch – ukrainisch - russisches Fachwörterbuch Trockenbau. Kiew, KNUBA 2010. – 272 S.

/7/ Jahrbuch Architektur 2009. TU Braunschweig. Appelhaus Verlag, Braunschweig 2009. –348 S.

/8/ Rödiger, Werner u.a. Wachsen und Werden. Biographie der Unternehmerfamilie Knauf. Knauf Gips KG, Am Bahnhof 7, Iphofen 2003. - 416 S.

/9/ Mänz V., Schwarz E. Trockenbauarbeiten. Kommentar zu VOB Teil C. ATV DIN 18340. ATV DIN 18299. 2. Auflage, Beuth Verlag GmbH, Berlin 2006. - 279 S.

Verfasser:

Prof. Dr. Alexander Gawrisch

Kiewer Nationale Universität für Bauwesen und Architektur

Wosduchoflotskij Prospekt, 31

03680 Kiew, Ukraine

P 16

Einfluss von mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren auf die Struktur und Eigenschaften der Anhydritbindemittel

[1]Maeva I.S., [1]Jakovlev G.I., [1]Pervuschin G.N., [2]Fisher H.-B., [3]Korzhenko A., [4]Burjanov A.F.

[1]Ishewsker Staatliche Technische Universität

[2]BauHaus-Univerität Weimar, Deutschland

[3]Corporate R&D, Arkema, Groupment de Recherche de Lacq, France

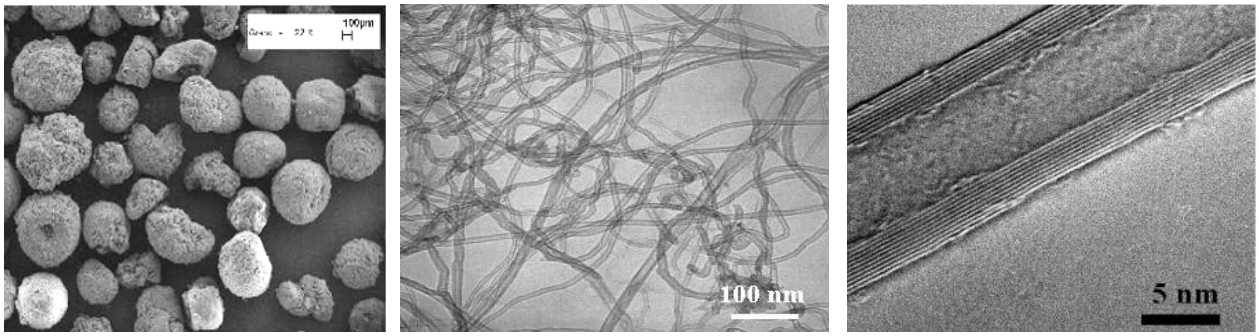
[4]VNIIStrom. von ihm. P.P.Budnikova

Es ist möglich, die mechanische Festigkeit der Anhydritverbundsoffe wesentlich zu erhöhen, indem Interphasenschichten an der Grenze zwischen dem Nanodispersmodifikator und der Mineralmatrize strukturiert werden. Im Einklang mit Grundlagen der Synergie der dispersgefüllten Verbundstoffe, beschrieben in [1], wird an der Grenzschicht auf der Oberfläche der Nanodisperszusatzmittel eine geregelte Matrizenstruktur beobachtet und die Ausbildung einer orientierungsstrukturierten Hülle bemerkt. Dabei nähern sich einzelne Partikeln in dem Verbundstoff aneinander, und ihre Grenzschichten fangen an in eine Wechselwirkung zu treten, indem sie im Spielraum zuischen Partikeln eine Matrizenfilmstruktur bilden, die der Struktur des Füllmittels nah ist. Infolge der Ausbildung einer langgezogenen Matrizenfilmstruktur beginnt der Verbundstoff die ihm eigene nichtadditive spezielle Eigenschaffen aufzuweisen, die sich in einer nicht monotonen Festigkeitserhöhung, der Steigerung der Wasserbeständigkeit und der Lebensdauer ausdrücken.

Auf solcher Weise erfolgt bei einem bestimmten Gehalt des Nanodispersfüllmittels ein Phasenübergang der Bindematrize aus dem Volumzustand in den Filmzustand, es werden Grenzschichten gebildet, in denen die Matrizenstruktur entsprechend der des modifizierenden Nanodisperszusatzmittels geerbt wird.

Die Modifikation der Anhydritmatrize wurde durch die Einführung von nanodispersen Zusatzmitteln (mehrschichtige Kohlenstoffnanoröhren)

erreicht, die eine bessere Strukturorganisation von Neubildungen in dem aushärtenden Anhydritbindemittel fördern. Als Nanodisperszusatzmittel wurden mehrschichtige Kohlenstoffnanoröhren Graphistrength^{TM} der Fa. Arkema verwendet, die aus mehreren Schichten von Nanoröhren mit einem Außendurchmesser von 10÷15 nm, Länge von 1-15 mkm (bild 1a, b) und einer durchschnittlichen Dichte von 50÷150 kg/m^3 [2] bestehen. Zu den Hauptschwierigkeiten bei der Arbeit mit diesen Kohlenstoffnanoröhren zählen die Desintegration von während der Syhthese entstehenden Bündeln und großen Agglomeraten sowie die Sicherung der Beständikeit der erhaltenen Suspensionen von Nanoröhren vor ihrer Anwendung.



a) **b)** **c)**

Bild. 1. Synhesierte Kohlenstoffnanostrukturen: Allgemeines Aussehen der Körner mit Nanoröhren Graphistrengthtm mit einer durchschmittlichen Partikelgröße von 400 mkm – (a), Kohlenstoffnanoröhre Graphistrengthtm in 100 000 facher Vergrößerung – (b), mehrschichtige Kohlenstoffnanoröhhre in 2 000 000 facher Vergrößerung – (c)

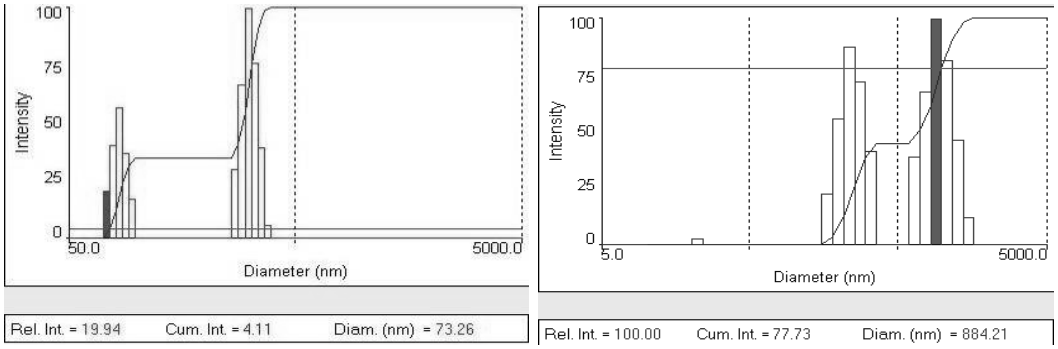
Nanopartikeln mit der Größe von 6÷20 nm besitzen eine hohe Oberflächenenergie und vereinigen sich in der Regel zu den Bündeln oder Knäueln, deren Größen 400÷900 mkm erreichen können.

Dabei setzen sich die Nanopartikeln einer Verteilung im Wasser nicht aus, wenn keine spezielle Dispergiermittel verwendet werden. Zur Dispergierung der Kohlstoffnanoröhren wurde die Technologie einer hydrodynamischen Kavitation unter Anwendung der Wasserlösung eines oberflächenaktiven Stoffes Superplastifikator CP-1 verwendet. Die Ausnutzung des Kavitationseffekts ermöglicht die Ausgangskörner mit Nanoröhren in Fragmente mit der Mittelgröße der Partikeln von 170 nm zu teilen, die eine nachhaltige Dispersion von im Wasser schwebenden

Kohlenstoffnanoröhren sichern. Zur Bestimmung der Partikelgrößen wurde das mehreckige System 90 Plus/BI-MAS verwendet.

In Suspensionen sind die Sedimentationsprozesse wegen des Dichteunterschieds zwischen des Dispersionsmediums und der Dispersphase nicht zu vermeiden. Im Laufe der Zeit aggregiren die Partikeln der festen Phase und dann setzen sie sich ab.

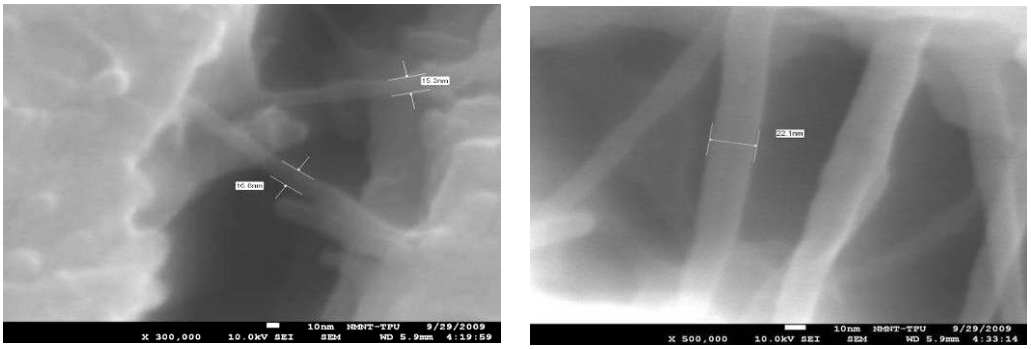
Der Effektivdurchmesser der Nanosysteme vermindert sich während der Lagerung der Suspension infolge der Koagulation und beträgt 403,7 nm nach 7 Tagen und 800 nm nach 30 Tagen (Bild 2).



a) **b)**

Bild. 2. Ergebnisse der Dispergierung der Kohlenstoffnanosysteme unter Anwendung der hydrodynamischen Kavitation:nach 7 Tagen Lagerung – (a), nach 30 Tagen Lagerung – (b)

Das Aussehen der Kohlenstoffnanoröhren im Medium des oberflächenaktiven Stoffes nach der Dispergierung in einem Ultraschalldispergiermittel ist auf dem Bild 3 gezeigt. Auf dem Bild 1 sind Kohlenstoffnanoröhren gezeigt, die in Bruchspalten liegen, die sich im Film (in dem Häutchen) des oberflachenaktiven Stoffes nach seinem Austrocknen und der Schrumpfung auf der Oberfläche der Glasunterlage bildeten.



a) **b)**

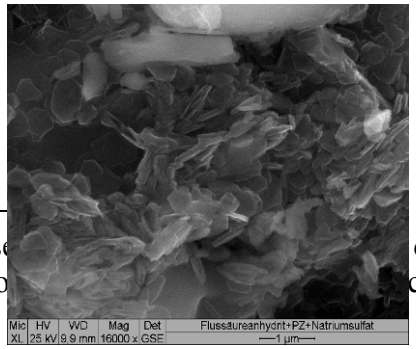
Bild 3. Kohlenstoffnanoröhren aus der Unterlage in Bruchspateln im Film des oberflächenaktiven Stoffes nach seinem Austrocknen und der Schrumpfung[1]: Nanoröhren ohne Schicht des oberflächenaktiven Stoffes – (a), Nanoröhren mit der Schicht des oberflächenaktiven Stoffes – (b)

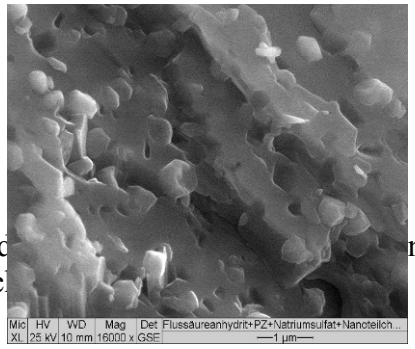
Dabei sind auf dem Bild 3a die Nanoröhren ohne Deckung von oberflächenaktiven Stoffen zu sehen; auf dem Bild 3b haben die Nanoröhren eine Schicht des oberflächenaktiven Stoffes auf der Grundlage des Superplastifikators C-3.

Laut theoretischen Vorstellungen von P.P. Budnikov [3], ist die beschleunigende Wirkung der Zusatzmittel auf die Ausbildung der unbeständigen komplexen Zwischenverbindungen von Zusatzmitteln und dem Anhydrit zurückzuführen.

Eine aktivierende Wirkung der Zusatzmittel als wenig lösbarer Verbindungen besteht darin, dass die Zusatzmittelpartikeln als Kristallisationszentren dienen [4], die dazu beitragen, die übersättigte Dihydratlösung die sich bei der Anhydithydratation bildet, aus dem Gleichgewicht unter dem Fällen von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ zu bringen. Dadurch mindert sich die Übersätigung und bilden sich Verhältnisse zur Lösung neuer Anhydritmengen.

Das Nichtvorhandensein der modifizierenden Nanodisperszusatzmittel in der Zusammensetzung der hydratierenden Anhydritmatrize wird durch die Kristallisation des Gypsdihydrats unter Bildung von grossen und der Form nach üblichen Lamellenkristallen begleitet (Bild 4a). Bei der Modifizierung des Anhydrits von mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren wird die Gipskristallisation auf der Oberfläche der Nanodiperspartikeln beobachtet, wobei sich Kristalle verschiedener Morphologie bilden (Bild 4b).



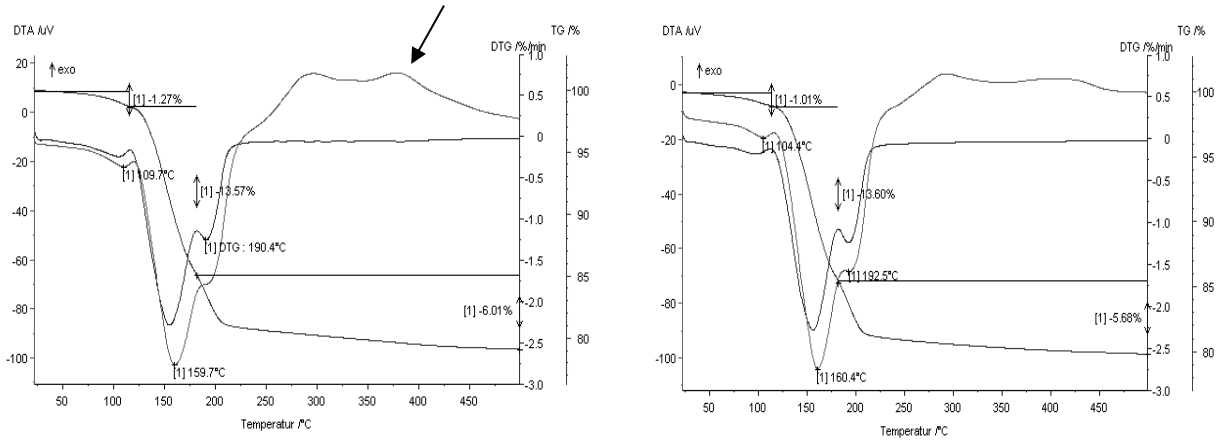


[1]Die Analyse d nostoffe und Nanotechnolo c

a) **b)**

Bild. 4. Mikrostruktur der Gipkristalle[2]: ohne modifizierende Zusatzmittel – (a), mit mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren – (b)

Bekannt ist [5], das die Morphologie der Neubildungen auf die Endstruktur der Kristallhydratenneubildungen einen wesentlichen Einfluss ausübt. Die Struktugestaltung des Anhydritbindmittels unter Ausbildung von Neubildungen, die eine erhöhte Dichte haben, wurde dank der Anwendung der äußerst kleineren Mengen (bis zu 0, 0024% von der Anhydritmasse) von mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren gesichert [6]. Die Analyse der Struktur der modifizierten Anhydritbindemittelmatrize unter Anwendung eines Komplexes der chemisch-physikalischen Untersuchungsverfahren zeigte die Intensivierung von Prozessen der Hydrat- und Strukturausbildung beim Anhydritbindemittel bei der Einführung der mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren.



a) **b)**

Bild. 5. DTA-Spektern: Von der Prüfkomposition (mit dem Pfeil ist der exotermische Effekt gezeigt, der mit der Strukturumgestaltung des Anhydrits verbunden ist) – (a), Von der Anhydritkomposition, die durch Kohlenstoffnanoröhren modifiziert ist – (b)

Daruber hinaus hat die Differentialthermoanalyse des Prüfmusters der Fluoranhydritkomposition (Bild 5a) und des mit Kohlenstoffnanoröhren modifizierten (Bild 5b) gezeigt, dass beim Anstieg der Temperatur bis auf 350 °C die Veränderung von Linien TG, DTA, und DTG in beidem Fällen praktisch gleich verläuft. Bei der Erreichung der Temperatur von 380 °C ist

[2]. Die Aufnahme wurde von Dr.rer.nat.Bernd Möser (Bauhaus Universität, Weimar, Deutschland) gemacht.

aus dem Spektrum der mit Kohlenstoffnanoröhren modifizierten Komposition die Intensitätsverminderung des exothermischen Höhepunktes (Bild 5b) zu bemerken, der Anhydritstrukturumgestaltung unter Ausbildung des unlösbaren Anhydrits entspricht.

Das läßt über die Verminderung des Anhydritgehalts in der modifizierten Komposition infolge der Verbesserung der Anhydrithydratation sprechen.

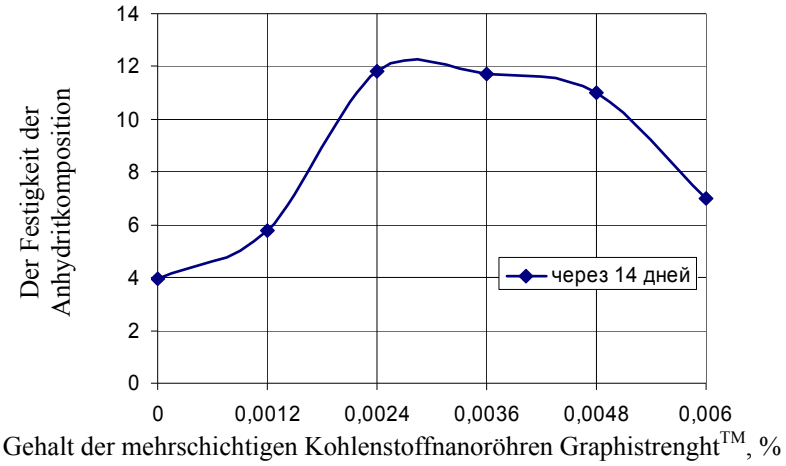


Bild. 6. Abhängigkeit der Festigkeit der Anhydritkomposition von dem Gehalt der mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren Graphistrenght™

Es ist mechanisch-physikalische Analyse der Eigenschaften der Anhydritbindemittelmatrize, modifiziert mit Kohlenstoffnanoröhren, durchgeführt. Registriert wird [8], dass die Bildung der dichten Struktur der Anhydritmatrize zu einer wesetlichen Steigerung der Steinfestigkeit (Bild 6) sowie der beschleunigten Erreichung der Festigkeit der Anhydritmatrize führt. Die Ausbildung von Amorphstrukturen beim Vorhandensein der Nanodisperszusatzmittel steigert die Wasserbeständigkeit der Erzeugnisse auf Grundlage der Anhydritbindemittel bis auf den Erweichungswert von 0,82.

Zusammenfassung

Die Strukturausbildung und Morphologie der Neubildungen bei der Einführung in die Zusammensetzung der Anhydritmatrize von mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren wird durch den Grad ihrer Dispergierung im Wassermilieu bestimmt. Mehrschichtige Kohlenstoffnanoröhren tragen zur Strukturorientation mit Elementen der Selbstroganisation der Anhydritmatrize unter Ausbildung von

Kristallhydraten erhöhter Dichte bei. Die Einführung der mehrschichtigen Kohlenstoffnanoröhren ändert dabei radikal die Morphologie der Neubildungen in der Anhydritmatrize. Die entstehende dichte, wenig defekte Struktur der Kristallhydrate bestimmt ihre erhöhten technisch-physikalischen Eigenschaffen einschließlich mechanische Festigkeit und Wasserbeständigkeit, voraus.

Literatur

1. *Bobryschev A.N., Kosomasov V.N., Avejev R.I., Solomatov V.I.* Synergie der dispersgefüllten Verbundstoffe. – Moskau: ZKT, 1999. – 252 S.
2. *Korzhenko A., Havel M.* Practical use of Graphistrength® carbon nanotubes in composites // Proceeding of the II International Conference «Nanotechnology for green and sustainable construction», Cairo, Egypt, 2010 – P. 102.
3. *Budnikov P.P., Sorin S.P.* Der Anhydritzement. – Moskau: Promstrojisdat, 1954 – 90 S.
4. *Svatovskaja L.B., Syschev M.M.* Aktiviertes Aushärten der Zemente. – Lenindrad: Strojisdat, Leningrader Abt., 1983. – 160 S.
5. *G.I.Yakovlev, G.N. Pervushin, I.S. Maeva, A. Korzhenko, A.F. Buryanov, R. Machyulaytis* Modification of Anhydrite Compositions with Multilayer Carbon Nanotubes // Building materials, N. 7., 2010. – P. 25 – 27.
6. *Gaiducis S.* Mechanical activation and additives influence on extractive hemihydrate phosphogypsum and its products characteristics // Summary of doctoral dissertation. Vilnius, Technika, 2009. – 24 p.
7. *Majeva I.S., Jakovlev G.I., Pervuschin G.N., Burjanov A.F., Pustovgar A.P.* Das Strukturieren der Anhydritmatrize durch modifizierende Nanodisperszusatzmittel // Baustoffe, Nr.6., 2009. – S.4-5.
8. *Majeva I.S.* Das Modifizieren der Anhydritkompositionen durch Ultra- und Nanodisperssysteme // Dissertation zur Erlangung der Würde des Kandidaten der tech.Wiss. – Kasan, 2010.- 168 S.

Sultanov A.A., Sobirov Q.M., Azimov A.- candidate of Science (Technical), docents of the Samarkand State Architectural and Civil Engineering Institute named after Mirzo Ulugbek, **Boboev S.M.**, doktor of Science (Technical), professor of the Samarkand State Architectural and Civil Engineering Institute named after Mirzo Ulugbek, **Azimov D.A.**- assistent of the Samarkand State Architectural and Civil Engineering Institute named after Mirzo Ulugbek

Complex research of gypsum binder on base of gypsum stone – field of Ingichka (Uzbekistan)

Large quantity of raw material of construction gypsum used in Uzbekistan is taken from “Ingichka” mine situated at Kattagurgan district of Samarkand region. Maximal mark of construction gypsum of this raw material is not more than G 13 according to GOST 125-79 and it differs from others with its short time of hardening.

The main aim of this work is to take high marked gypsum binder from gypsum stone of “Ingichka” mine and to linger time of hardening, because nowadays gypsum binder is brought from Russia to porcelain producing works in Samarkand and in other regions of our country. This causes increasing of prime cost of commodity of porcelain works. The result of analysis of information given in literatures showed that gypsum binder consisting of a-modified half watered gypsum has high physical-mechanical properties, that’s why it would be desirable to make this kind of modified half watered gypsum from our binder /1/.

95 per cent of mineral structure consists of $CaSO_4 2H_2O$ of researched by us natural gypsum stone taken from “Ingichka” mine. To reach the aim gypsum preparing was hold in two ways: opened non-pressured and closed pressured, as a result of this was gained α- and β-modified half watered

gypsum. These conclusions were made on base of results of complex physical-chemical analysis.

It is known that time of hardening of binding materials is very fast /2/. To control this property was produced delayed supplement on base of wasting of leather processing factories, because of its well solution quality in water; it was prepared solutions of different concentration and was added to binder. Properties of prepared gypsum binder were identified by GOST 23789-79 and physical-mechanical properties of them are given in the table below:

No	Concentration water solution of delaying supplement mmole/liter	Time of hardening of gypsum, min		Durability of stone based on gypsum, MPa, for	
		beginning	ending	pressure	bend
1	0	6	9	21	6.7
2	0.1	15	22	21	6.6
3	0.2	20	28	21	6.6
4	0.3	35	45	21	6.4
5	0.5	60	76	19	6.1
6	0.8	110	128	18	5.8
7	1.3	180	205	17	5.3
8	1.5	240	275	17	4.9

According to analysis of the results binding matter taken on base of α-modified gypsum has high durability – pressuring-21 MPa, bending 6.7 MPa, that's why it meets the requirements of gypsum binder. But its time of hardening is short: beginning – 6 min, ending - 9 min.

If it is added the delayed supplement of hardening the process of hardening is prolonged. The time of prolongation depends on the quantity of delayed supplement, heightening the concentration of delaying water solution heightens the time of hardening. For example, if the concentration of solution is 0.1 mmole/liter, the beginning of hardening prolongs to 15 minutes and the ending prolongs to 22 minutes; if the concentration of solution is 1.5 mmole/liter, time of hardening accordingly consist of 240 and 275 minutes. It is legalized the claim to receive patent of Uzbekistan for this delaying

supplement. The quantity of delaying supplement influences the durability, when concentration of solution is 0.5 and more, the durability is decreases.

Gypsum binder matters of taken structure are realized for production. This kind of high marked construction gypsum and gypsum binder with optimal hardening time is successfully produced and sent to customers at “Imorad ADA” factory in Djizzak city. This gypsum binder meets the requirements according to its physical- mechanical qualities of gypsum binder which is used in production of porcelain.

LITERATURE

1. Voljenskiy A.V. Mineralnie vyjushie veshestva. M., Stroyizdat, 1986 y.
2. Spiridonova F.P. Zamedliteli sxvativaniy. J. Stroitelnie materiali, №10, 1982 y.

A.A. Plugin, O.A. Plugin, H.-B. Fisher, G.N. Shabanova

Increase of gypsum water resistance by mineral additives

Abstract

The theoretical and experimental researches of dependence of gypsum water resistance from mineral additives have been done. Dependence of water resistance from electric surface properties of additives, their quantity and coefficient of grains expansion of additive by the gypsum test was determined. The calculated and experimental method of water resistance increasing of gypsum by optimum quantity of mineral additives is developed.

Introduction

Increase of water resistance of gypsum is still an actual task. In /1/ the methods of increase of its water resistance are showed: 1) strong consolidation at products formation (with decrease of water gypsum ratio); 2) application of polymeric additives or impregnation; 3) waterproof or hydrophobic coating products; 4) introducing of a Portland cement, active mineral additives, including the granulated blast-furnace slag (leads to formation of calcium hydrosulphoaluminate, etc.).

The introduction of mineral additives is effective and, simultaneously, inexpensive way to increase the water resistance of gypsum.
In /2/ the water resistance is provided by the introduction in gypsum at least 25 % of Portland cement , in /3/ – 10–30 % of the granulated blast-furnace slag, in /4/ – at least 25 % of the granulated blast-furnace slag, to 20 % of Portland cement and to 20 % of mineral fibres (fiber glass or asbestos).

The researches /5/ have shown that dependence of water resistance and strength of such compositions from a quantity of mineral additives A/G is wavy with accurate maximums and minimums of water resistance and strength as in intervals /2-4/ and beyond.

The purpose of the research – an experimentally-theoretical foundation and developing of a rational method of increase of gypsum water resistance by mineral additives.

1 The analysis of the literary data and theoretical foundation of increase of gypsum water resistance by mineral additives

In the water environment solid inorganic substances get an electric surface charge q /6-11/ and electric surface potential ψ^0 /8-11/. The Portland cement, calcium hydrosilicates, silica have a negative q and ψ^0, calcium hydroxide, gypsum, calcite have positive q and ψ^0.

In hardening and formation of properties of inorganic binders the important role belongs to the electro-heterogeneous contacts between particles with opposite q and ψ^0 /9; 12-14/. In these contacts the strength and water resistance of a structure is provided by a strong electrostatic attraction of a double electric layers of particles. Electro-heterogeneous contacts between crystals on the one hand and particles of calcium hydrosilicates on the other hand cause high strength and water resistance of the Portland cement and similar hydraulic cements. In an air binders – lime, gypsum, are contained

the electro-homogeneous contacts between particles with the same q and ψ^0. In these contacts the strength and water resistance is provided by a weak intermolecular attraction between particles and mechanical interlacing of oblong crystals. Therefore they have low strength and water resistance.

In /5; 9; 12–15/ is shown that in concrete and similar to it materials the strength and other properties depend not only on number of electro-heterogeneous contacts, but also on the packing density of binder particles between the grains of fillers etc. The maximum values of strength and other properties are provided when reaching the optimum values of coefficient of grains expansion of coarse aggregate α_{opt} and fine aggregate μ_{opt}, and also water cement ratio W/C_{opt}. The essence of coefficient of expansion: α – the ratio of a cement-sand mortar volume to the blowholes volume in a coarse aggregate; μ – the ratio of the cement past volume to the blowholes volume in a fine aggregate. Using of these coefficients has allowed to develop the methods of determining of concrete composition with high water resistance and strength /16-18/.

Electron microscopic images /19–21/ show that the hydration products of gypsum-hemihydrate – the prismatic crystals of dihydrate long of average δ_c = 14 microns. In /22/ it is shown that the crystal dissolution is carried out mainly on corners and edges. In the hardened gypsum corners and edges of an end face sides of crystals are accessible to water. It is one more reason of low water resistance of air binders and gypsum. If to introduct into a gypsum a mineral additive with negative q and ψ^0, the particles of di-hydrate gypsum will grow from a surface of additive particles and between them the electro-heterogeneous contacts are formed. These contacts will protect end faces of crystals from dissolution and will raise a water resistance.

Scientific hypothesis: Measure to increase a gypsum water resistance - the introduction in it of a mineral additive-filler with negative q and ψ^0. The quantity of a filler should provide the maximum quantity of electro-heterogeneous contacts and the minimum quantity of electro-homogeneous contacts and unprotected end faces of crystals. The quantity of a filler should be such that the average distance between its particles corresponded to the average length of gypsum dihydrate crystals δ_c. In this case both end faces of crystals form with filler particles electro-heterogeneous contacts (fig. 1, *a*). It will be provided at ensuring of optimum value of coefficient of filler particles expansion by the gypsum test similar α_{opt} and μ_{opt} /4; 8; 11–14/:

$$\eta_{opt} = 2.1 \times \left(1 + \frac{\delta_c}{d_f}\right)^3 - 1.1, \qquad (1)$$

where d_f – average particle size of filler

However from a side of surface of filler particles turned to an intergrain blowholes between them, outlying from a surface of a particle end face of crystals remains unprotected from water (fig. 1). To prevent this it is necessary to introduce in an intergrain blowholes smaller particles of the microfiller which average size doesn't exceed the average size of blowhole. For the particles of the many-sided form having a natural variations of sizes, possibly are tetrahedral, octahedral and cubic close packing of grains. The average size of blowholes in such packings are 0,22, 0,41 and 0,73, accordingly, of the average size of a filler particles /23/. Therefore the average size of a microfiller particles should be no more than 0,2 average sizes of a filler. Thus the

microfiller particles are inside the blowholes and form an electro-heterogeneous contacts with the end faces of crystals (fig. 1). It provides the maximum protection of binder crystals from dissolution in a water environment.

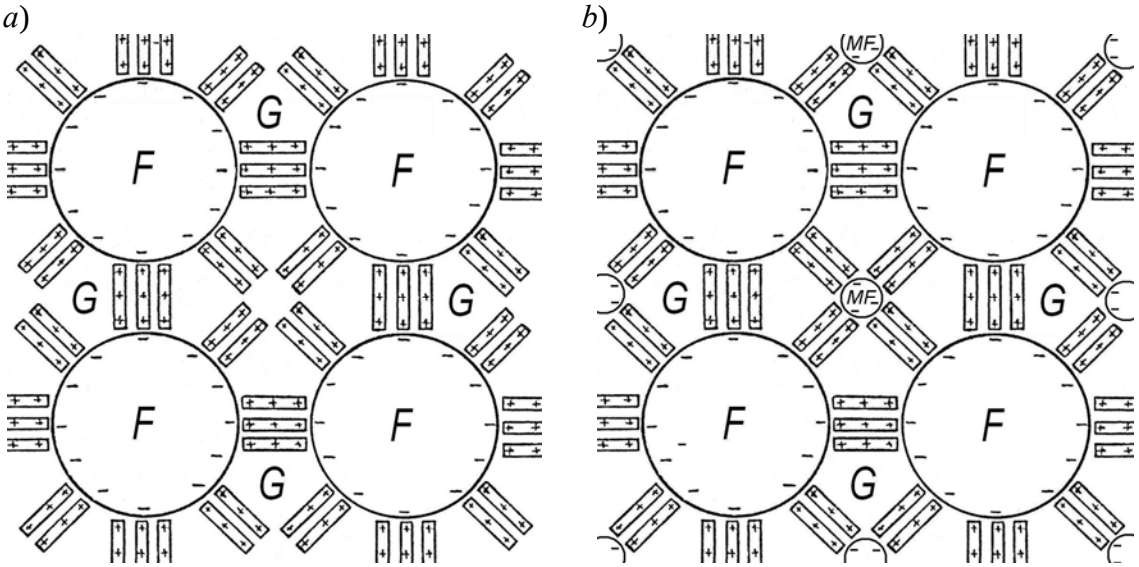


Fig. 1 Schematic diagram of structure of hardened gypsum: *a* - with a filler, *b* - with filler and microfiller

2 Experimental researches

The gypsum hardening with an additive of the ground basic granulated blast-furnace slag investigated by a light microscopy. Sample of the gypsum with the addition of slag placed on a glass slide with a thin layer and covered with a cover glass, under which a drop of water was injected. A preparation researched by a polarizing microscope MBI-6 LOMO. Thus each 5 minutes took a picture. Results of the research are shown on a fig. 2. Analysis of a fig. 2 shows that calcium sulfate dihydrate crystals grow from the surface of the particles of slag, the gaps between them are overgrown by these crystals. It is coordinated with the scheme on a fig. 1.

Similar researches were done for gypsum hardening with an additive of microsilica – fugitive dust of ferrosilicon production (fig. 3). The analysis of the photomicrographs showed that calcium sulfate dihydrate crystals grow from the surface of the particles of microsilica, the gaps between which also overgrow with these crystals that is coordinated with the scheme on a fig. 1.

Influence of filler quantity – the ground basic granulated blast-furnace slag *F/G*, microfiller – microsilica *MF/G*, plasticizing additive – technical lignosulphonate *LST/G* and a water gypsum ratio *W/G* on a compressive strength of a hardened gypsum in a dry R and in a water-saturated R_w condition and also on a water resistance coefficient $K_w = R_w/R$ was researched. It was researched up to 200 series of test-beam samples 160×40×40 mm of different compositions. The most important dependencies are shown on the graphs fig. 4–6. The data of these graphs on fig. 4, 5 and 6 are independent of each other and are obtained in different series of experiments on the same materials of different parties.

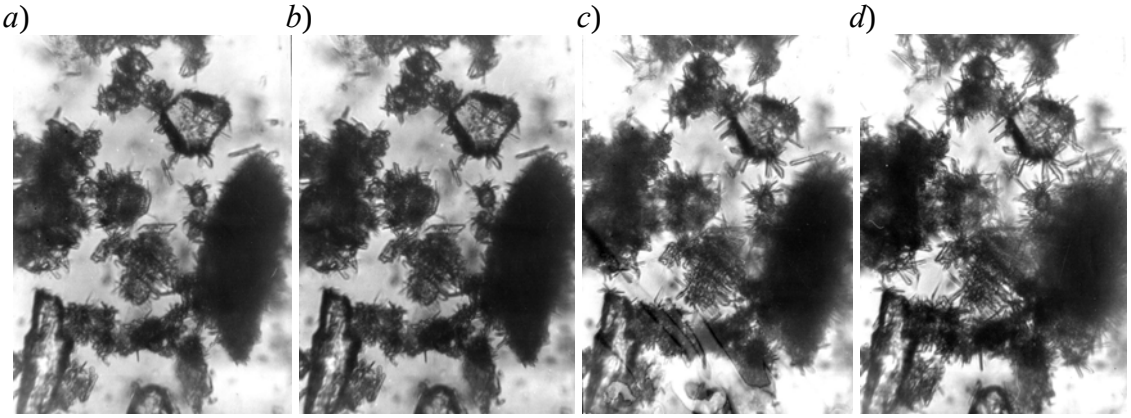


Fig. 2 Results of microscopic research of gypsum hardening with an additive of a ground granulated blast-furnace slag. Photomicrographs after adding the water through: *a* – 5 minutes, *b* – 10 minutes, *c* – 15 minutes, *d* – 20 minutes. ×120

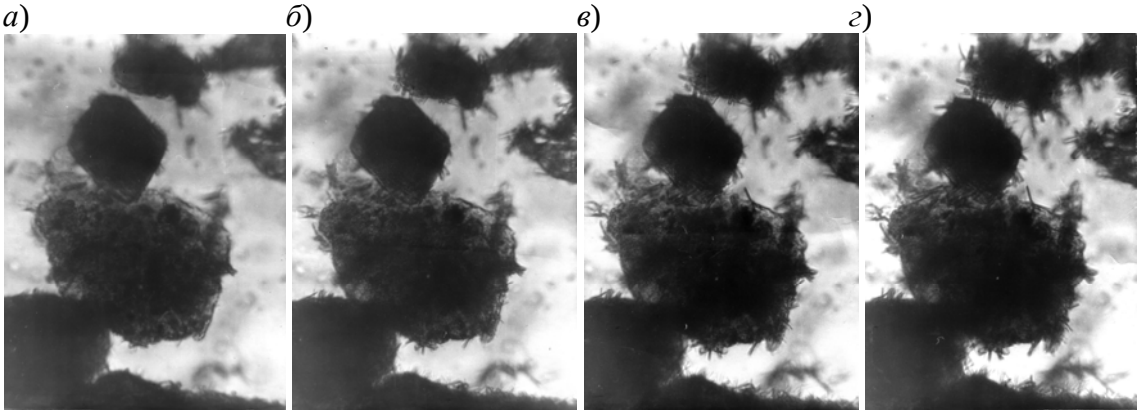


Fig. 3 Results of microscopic research of gypsum hardening with an additive of microsilica. Photomicrographs after adding the water through: *a* – 5 minutes, *b* – 10 minutes, *c* – 15 minutes, *d* – 20 minutes. ×120

3 Discussion of the researches results and conclusions from them

The analysis of a fig. 2 and 3 has shown the following:

1) when the ground basic granulated blast-furnace slag added to gypsum the calcium sulfate dihydrate crystals grow from a surface of particles of a slag, the gaps between which overgrow with these crystals; that is coordinated with the scheme on a fig. 1, *a* and confirms the hypothesis;

2) when the microsilica added to gypsum the crystals calcium sulfate dihydrate crystals grow from a surface of microsilica particles, the gaps between which also overgrow with these crystals; that is coordinated with the scheme on a fig. 1, *b* and confirms the hypothesis.

The analysis of a fig. 4÷6 has shown the following:

3) introduction in a gypsum of a filler – the ground basic granulated blast-furnace slag at any water gypsum ratios *W/G* has provided the increase of strength of the hardened gypsum in a dry and a water-saturated condition (fig. 4, *a*, 5, *a*);

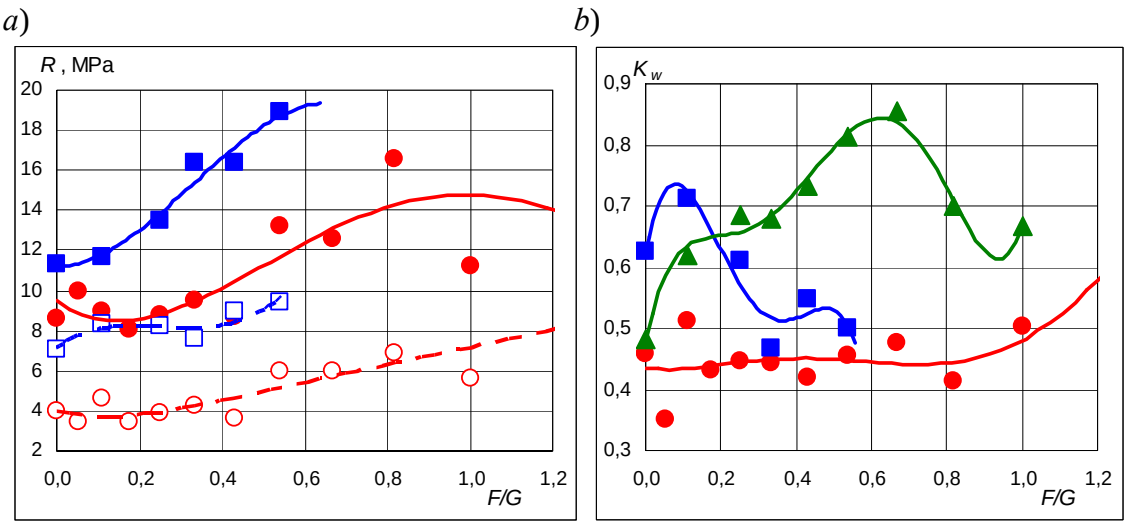


Fig. 4 Dependence of compressive strength of a hardened gypsum R (*a*) in a dry condition (full lines and painted over points) and a water-saturated condition (dotted lines and not painted over points) and a water resistance coefficient K_w (*b*) from a content of a filler – the ground basic granulated blast-furnace slag *F/G*. Content of technical lignosulphonate additive *LST/G* = 2 %; water gypsum ratio *W/G*: 0.58 (red lines and round points); 0.50 (green lines and triangular points); 0.40 (dark blue lines and square points)

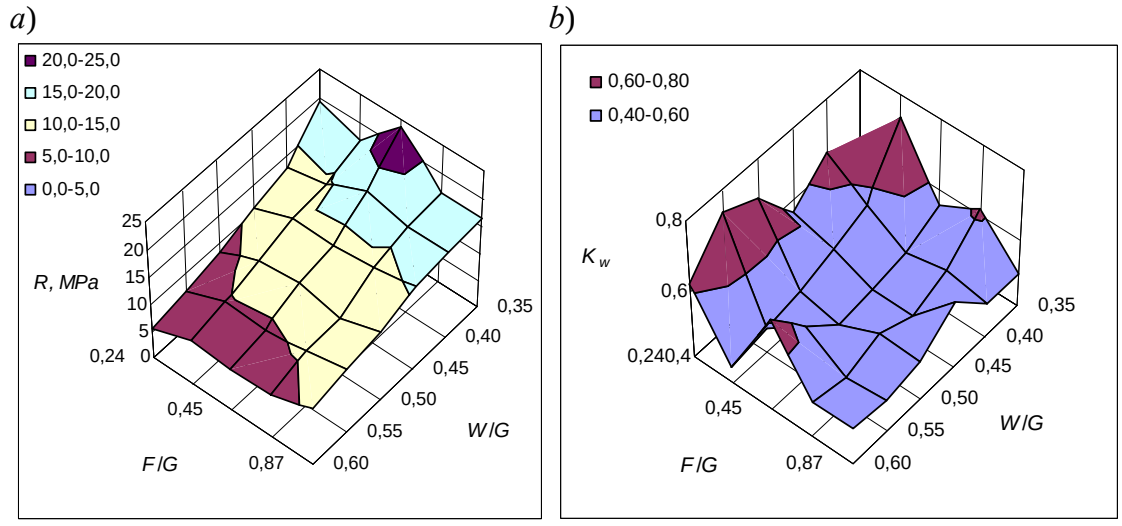


Fig. 5 Dependence of compressive strength of a hardened gypsum R (*a*) and a water resistance coefficient K_w. (b) from a content of a filler – the ground basic granulated blast-furnace slag *F/G* and a water gypsum ratio *W/G*. The content of a technical lignosulphonate additive *LST/G* = 2 %

4) introduction in a gypsum of a slag filler has provided the increase of a water resistance of gypsum; dependence of water resistance from a content of a filler and *W/G* had wavy extreme character: at *W/G* = 0,58 increase of water resistance was insignificant (fig. 4, *b*, 5, *b*); at W/G = 0,5 a water resistance K_w> 0.6 has been provided at *F/G* = 0.1÷0.3 (as a result of comparison of a fig. 4, *b* and 5, *b*); at W/G = 0,4 a water resistance K_w > 0.6 has been provided at *F/G* = 0.1÷0.2 (fig. 4, b, 5, b) etc.;

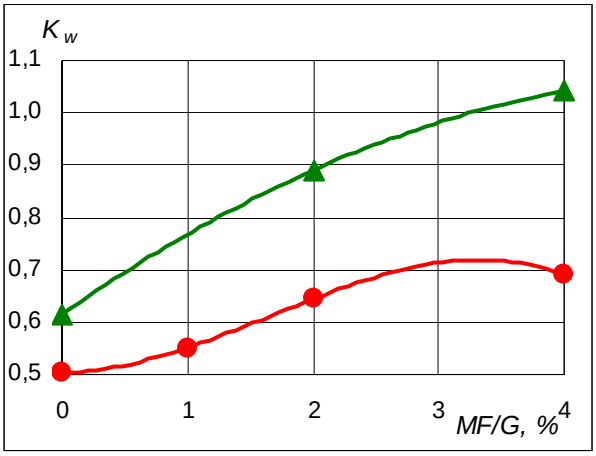


Fig. 6 Dependence of a water resistance coefficient K_w of a hardened gypsum from a content of a microfiller (microsilica) *MF/G*. Content of a technical lignosulphonate additive *LST/G* = 2 %; water gypsum ratio *W/G* = 0,35; content of slag F/G: 0.32 (red lines and round points); 0.41 (green lines and triangular points)

5) introduction in a gypsum with the slag filler of a microsilica microfiller has provided the additional increase of water resistance: at *W/G* = 0,35 and *F/G* = 0,41 water resistance K_w > 0.8 has been provided at the content of microfiller *MF/G* = 2÷4 %;

6) wavy extreme character of the dependence of water resistance from a content of a slag filler *F/G* and from water gypsum ratio *W/G* confirms the hypothesis about increase of water resistance by the introduction of an optimum quantity of mineral additives – of a filler and a microfiller.

Transformation of dependences fig. 4 *R* and K_w from *F/G*, which has been done by calculation (fig. 7) has shown that a water resistance extremely depends on a coefficient of filler particles expansion by the gypsum test.

a) *b*)

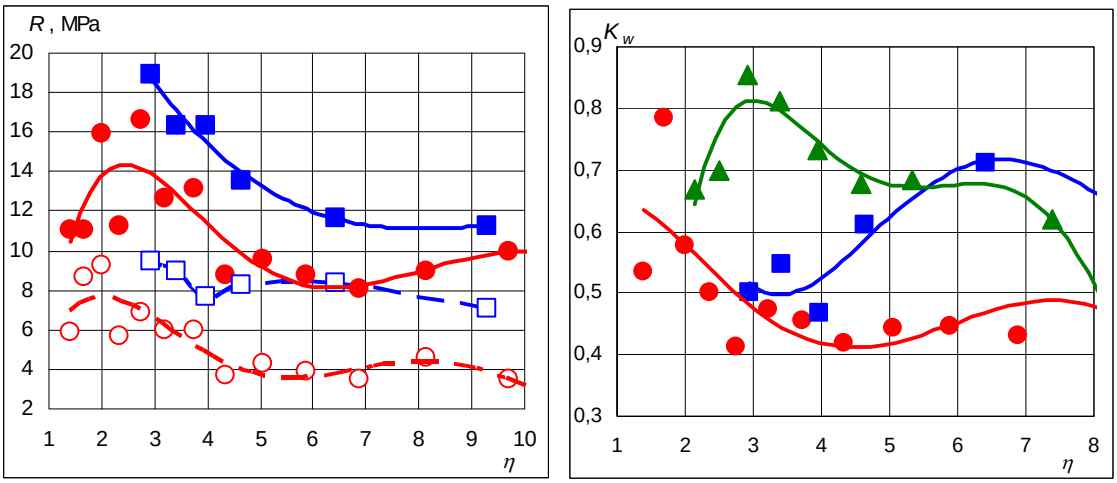


Fig. 7 Dependence of compressive strength of a hardened gypsum *R* (*a*) in a dry condition (full lines and painted over points) and a water-saturated condition (dotted lines and not painted over points) and a water resistance coefficient K_w (*b*) from a coefficient of filler particles expansion by the gypsum test η; water gypsum ratio *W/G*: 0.58 (red lines and round points); 0.50 (green lines and triangular points); 0.40 (dark blue lines and square points)

4 Recommendations. The method of water resistance increasing of gypsum by mineral additives

The method of water resistance increasing of gypsum has been developed by results of theoretical and experimental researches /24/.

Increase of gypsum water resistance is provided by introduction of a mineral additives – a filler and a microfiller. It is necessary to choose a filler and a microfiller with negative q and ψ^0. The average size of a filler particles should be more than average size of gypsum dihydrate crystals δ_c = 14 microns. The average size of a microfiller particles d_{mf} should be no more than 0,2 average sizes of a filler particles d_f. A ground basic granulated blast-furnace slag can be a filler and microsilica – a microfiller.

A filler and microfiller density ρ_f and ρ_{mf}, average density ρ_f^m and porosity P_f of a filler in an impacted condition, gradation and an average size of filler and a microfiller particles d_f and d_{mf} are defined. An optimum coefficient of a filler expansion η_{opt} by /1/ is defined.

A consumption of a filler F, microfiller MF, gypsum G and water W in kg on a 1 m^3 of a composition is defined by following formulas:

$$F = \frac{1}{\frac{\eta_{opt}}{\rho_f^m} \times P_f + \frac{1}{\rho_f}}, \quad MF = \frac{\rho_f}{\rho_{mf}} \times \frac{0.27F}{1 + \left(\frac{\delta_c}{d_{mf}}\right)^3}, \tag{2}$$

$$G = \frac{1 - \frac{F}{\rho_f} - \frac{MF}{\rho_{mf}}}{\frac{1}{1000} \times \frac{W}{G} + \frac{1}{\rho_w}}, \quad W = G \times \frac{W}{G}. \tag{3}$$

The given calculation method approximately shows a location of an interval of an optimum composition in dependences which are similar to the graphs on a fig. 4-6. It is advisable to conduct in practice the experimental research of an interval and specification of optimum composition which is provide demanded water resistance.

Literature

/1/ Butt Yu.M., Sychov M.M., Timashev V.V. Chemical technology of binder materials / By edition V.V.Timashev. – Moscow: “Vyshaya shkola”, 1980. – 472 pp. (in Russian).
/2/ Patent application 57-209862 Japan. Gypsum-cement composition for making of building products / Sano Siundzi, Kavadzoe Narinori, Fukuda Hiroshi. – Announced 16.06.82. – Published 23.12.82.
/3/ Gypsum-slage waterresisting binder: Thechnical specifications 66-19-274-88 USSR. – Moscow, 1988. – 24 pp. (in Russian).
/4/ Patent application 57-166357 Japan. Fiber-cement building material on the basis of gypsum and slag / Imadzumi Katsuesi. – Announced 01.04.81. – Published 33.10.82.
/5/ Plugin A.A. Perfection of composition and structure of concrete taking into account electro-surface properties of their constituents for the increase of strength and stability of products of rounded section: Dissertation for the degree Candidate of Thechnical

Science (PhD). – Kharkov: Kharkov engineering-building institute, 1994. – 245 pp. (in Russian).
/6/ Babushkin V.I., Novikova S.P. About the role of the colloid-chemical phenomena by the volume changes of hardened cement paste and concrete // Proceedings of the "VNIIVODGEO". – Moscow, 1973. – pp.133–144. (in Russian).
/7/ Babushkin V.I. Research of physical and chemical processes during hydratation and hardening of expansion cements // Proceedings of the VI International Congresse of the Cement Chemistry. – Moscow: Stroyizdat, 1976. – Vol.III. – pp.187–189. (in Russian).
/8/ About the mechanism of origin of the electro-surface potential of different matters in water solutions / A.N.Plugin, N.V.Vdovenko, A.I.Birukov, F.D.Ovcharenko // The Reports of Academy of Science of the USSR. – 1988. – Vol.298. – No3. – pp.656–661. (in Russian).
/9/ Plugin A.N. Electric-heterogeneous interactions at hardening of cement binders: Dissertation for the degree Doctor of Chemistry Science (DSc). – Kiev: Institute of Colloid Chemistry and Chemistry of Water of the Academy of Science of the Ukraine, 1989. – 282 pp. (in Russian).
/10/ Plugin A.A. About electro-surface potential in hardenings mineral binders // Proceedings of the National Technical Uhaversity "HPI". – Kharkov, 2003. - Vol.15. – pp.66–74. (in Russian).
/11/ Plugin A.A. About determination of electro-surface potential in hardenings mineral binders // Proceedings of the National Technical Uhaversity "HPI". – Kharkov, 2004. – Vol.33. – pp.66-74. (in Russian).
/12/ Plugin A.N., Plugin A.A. Colloid-chemical aspects of strength and water-resisting of different binders and composition materials // Proceedings of the 4th International Conference "Modern Building Materials, Structures and Techniques". – Vilnius: Technika, 1995. – Vol.1. – pp.206–211.
/13/ Plugin A.A. The durability of a concrete and reinforced concrete of a water-contently structures: The colloid-chemistry basis: Dissertation for the degree Doctor of Thechnical Science (DSc). – Kharkov: Ukrainian State Academy of Railway Transport, 2005. – 442 pp. (in Russian).
/14/ Plugin A.N., Plugin A.A., Kalinin O.A. Colloid-chemical bases of strength, destruction and durability of concrete and reinforced-concrete constructions // Cement. – Moscow, 1997.- No2.- pp.28-32. (in Russian).
/15/ Structure and long duration properties of concrete / A.N.Plugin, A.A.Plugin, O.A.Kalinin, S.V.Miroshnichenko // Building materials and products. – Kiev, 2003. – No4(18).- pp.17-22. (in Russian).
/16/ Copyright certificate 1787972 USSR. Method of determination of composition of concrete mix / A.N.Plugin, O.A.Kalinin, A.I.Birukov, Yu.P.Libenko et al. – Announced 26.06.1990. - Published 15.01.1993.- Bulletin No2. (in Russian).
/17/ Patent 62613 UA The method of determination of composition of hign-strength, crack-stabile and waterproof concrete / A.N.Plugin, O.A.Kalinin, S.V.Miroshnichenko, A.A.Plugin et al. – Announced 15.04.2003.- Published 15.06.2005. – Bulletin No6. (in Ukrainian).
/18/ Patent 71122 UA The method of determination of composition of heavy concrete is with mineral filler / A.N.Plugin, O.A.Kalinin, S.V.Miroshnichenko, A.A.Plugin et al. - Announced 21.08.2003.- Published 15.06.2006.- Bulletin No6. (in Ukrainian).

/19/ Budnikov P.P. Gypsum and their research and application. – Moscow: “Gosstroyizdat”, 1943. – 574 pp. (in Russian).
/20/ Brutans Z. Study of magnetic influence to the processes of hydration // Proceedings of the VI International Congresse of the Cement Chemistry. – Moscow: Stroyizdat, 1976. – Vol.II. – Book 2.- p.100. (in Russian).
/21/ Sanytsky M., Fischer H.-B., Korolko S. Modified composite gypsum binders based on phosphogypsum // 16 Internationale Baustofftagung. – Weimar: Bauhaus-Universität Weimar, 2006. – Band 1. – pp.875–882.
/22/ Physical and chemical bases of forming of structure of hardened cement paste / L.G.Shpynova, V.I.Chikh, M.A.Sanytsky, Ch.S.Sobol et al. - Lviv: “Visha shkola”, 1981. – 160 pp. (in Russian).
/23/ Penkala T. Essays of to crystalline chemistry. – Leningrad: “Khimia”, 1974. – 496 pp. (in Russian).
/24/ Patent application 93101007 UA The method of composition determination of water-resistant compositions of air binders and finely dispersed fillers / V.I.Babushkin, A.A.Plugin, A.N.Plugin. – Announced 05.02.1993. (in Russian).

Authors

Prof. Dr.Sc. Andriy A. Plugin
Kharkov State Academy of Railway Transport
Feyerbakh’s Sq. 7
Kharkov 61050 Ukraine

Dr. (PhD) Oleksiy A. Plugin
Kharkov State Academy
of Railway Transport
Feyerbakh’s Sq. 7
Kharkov 61050 Ukraine

Dr.-Ing. Hans-Bertram Fisher
Bauhaus Universitat Weimar
FIB
D-99421 Weimar

Prof. Dr.Sc. Galina N. Shabanova
National Technical University
“Kharkov Polytechnical Institute”
Frunze str. 21
Kharkov 61002 Ukraine

M.I. Khaliullin, R.Z. Rakhimov, A.R. Gayfullin

Composite gypsum bindings with increased water resistance, containing claydite dust as an active mineral additive

Introduction

Insufficient water resistance of gypsum materials is an important factor significantly restricting their field of application. For example, improvement of water resistance of dry gypsum plaster dry mixes would have allowed to expand their application in humid places (with air humidity more than 60 %) and rooms such as kitchens, bathrooms etc. /1/.

In the works of P.P.Budnikov, A.B Volzhensky, A.V.Ferronskaja, V.F.Korovjakov, etc. it is demonstrated that doping a hydraulic and active mineral additives (for example, portlandcement, a lime, slags, ashes, microsilica) into the binding base is an effective direction for increasing water resistance of gypsum building materials /1-3/.

Many researchers have shown the effectiveness of complex hydraulic additive that contains finely claydite or claydite dust in production of gypsum bindings with increased water resistance.

Claydite dust is by-product of claydite gravel production and its utilization and recycling is a quite serious ecological and economical problem. Large claydite plant can produce 7-8 tones of claydite dust every day. This by-product can be added to raw clay and returned to a main production process, but more often it is taken out to mine dumps. Researchers of The Ufa State Oil Technical University, Russian Federation considered a joint doping of a lime and claydite filling additive, obtained in result of fine-grinding of claydite gravel /4/. In MSSU joint doping of Portland cement and claydite dust were researched /3/.

The main purpose our research was the development of gypsum plaster dry mixes with increased water resistance containing a complex of local mineral and chemical additives, including claydite dust.

Methods and materials

In our work we used gypsum G5BP produced by «Arakchinsky gyps» (Tatarstan, Russian Federation) as a binder/binding agent.

We used a third grade quicklime from “Kazansky zavod silicatnyh stenovyh materialov Ltd.” as a component of a complex hydraulic additive .

A claydite dust from few local haydite production lines was used as a finely active mineral component of complex hydraulic additive. Its mineral structure was different and it was grind to a specific surface 150, 300 and 500 m^2/kg

We used a high-molecular polyethyleneoxide (PEO) from OJC "Kazanorgsintez" as a water retaining additive.

Citric acid from JSC "Belgorodsky zavod limonnoj kisloty "Citrobel" was used as a delaying additive.

Tests of composite gypsum binders were conducted in accordance with Russian State Standard (GOST) 125-79; samples were tested on compression strength at the age of 7 days with the subsequent drying to constant weight. Tests of plaster mixes and mortars for plastering prepared on basis of these mixes were carried out in accordance with GOST 31376-2008. Consistency of plaster mortar mixes was 12-13 sm of StroyTsNIIL's method of a cone immersing. Measuring of softening coefficient was made in accordance with TC (russian technical conditions) 21-0284757-90.

Discussions of results.

A claydite dust with different mineral structure (with different fraction of clay minerals and amorphous phase) and various specific surfaces was inputted together with a lime. At the first stage of work the influence of this additive on binder's basic indicators of physico-technical properties was investigated. The dependences, characterizing influence of additive's quantity and specific surface on strength indicators and softening coefficient of a gypsum stone are received.

It has been found that inputting of complex additive, containing 5% of lime and 10-30% of claydite dust (it depends on its mineral structure) increases the softening coefficient to 0,6 and more, Obtained value of softening coefficient correspond to value of the coefficient for gypsum materials with increased water resistance /1/. The optimum size of a specific surface of the claydite dust is equal to 500 m^2/kg. Highest values of physicotechnical properties are reached at this value of specific surface of the claydute dust,.

Inputting of 5-20% of claydite dust (depending on mineral structure) together with lime doesn't reduce the strength properties of gypsum stone. Adding 10% of claydite dust with small fraction of clay minerals and the highest value of amorphous phase increases the compression strength of gypsum stone to 110% in comparison with the control sample.

The X-ray-phase analysis of modeling samples – hardened structures lime-finely claydite dust – has shown a formation of low-alkali calcium hydrosilicates (fig.1). Formation of similar products in process of hardening of a gypsum stone with complex hydraulic additive, containing a lime and a finely claydite dust, leads to improvement of strength indicators and water resistance.

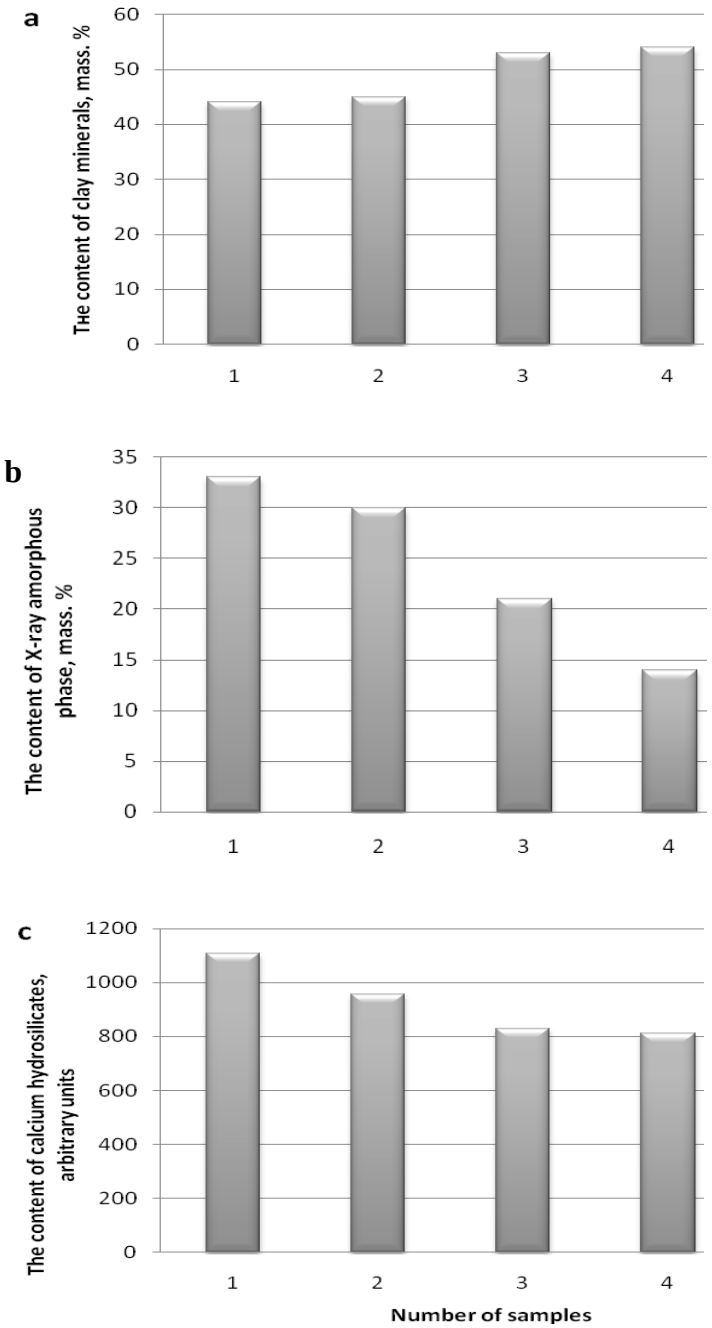


Fig.1 The data of phase structure by results of the radiographic analysis of initial samples of claydite dust (a, b) and model samples of artificial stone: lime-claydite dust (c).

a) – the fraction of clay minerals in initial samples of claydite dust;

b) – the fraction of X-ray amorphous phase in initial samples of claydite dust;

c) - the fraction of calcium hydrosilicates in model samples of artificial stone: lime-claydite dust.

Number of samples:

1. A claydite dust from "Kamenergostroyprom"'s air-cyclones
2. A claydite dust from "Kamenergostroyprom"'s air-filters
3. A claydite dust from Kazan plant of claydite gravel air- cyclones
4. A claydite dust from Ufa Gypsum Company's air- cyclones

It is found that efficiency of a claydite dust as an active mineral additive raises with an increase of a quantity of an amorphous phase and reduction of clay minerals in its structure (fig.1).

At a following stage of work the optimization of complex hydraulic additive's structure by the method of rotatable composite central planning of experiment was done.

The mathematical models, describing influence of complex hydraulic additive's components – claydite dust (x_1) and lime (x_2) – on compressive strength (y_1) and softening coefficient (y_2) of mortars on the basis of gypsum plaster dry mixes are received:

$$y_1 = 6{,}0074 - 0{,}0033x_1 + 0{,}1818x_2 + 0{,}0034x_1x_2 - -0{,}0015x_1^2 - 0{,}0332x_2^2 \quad (1)$$

$$y_2 = 0{,}2475 + 0{,}0164x_1 + 0{,}0830x_2 + 0{,}0004x_1x_2 - -0{,}0004x_1^2 - 0{,}0084x_2^2 \quad (2)$$

The analysis of the received equations of regress and the dependences, constructed with their use, presented in fig. 2-3, show the following:

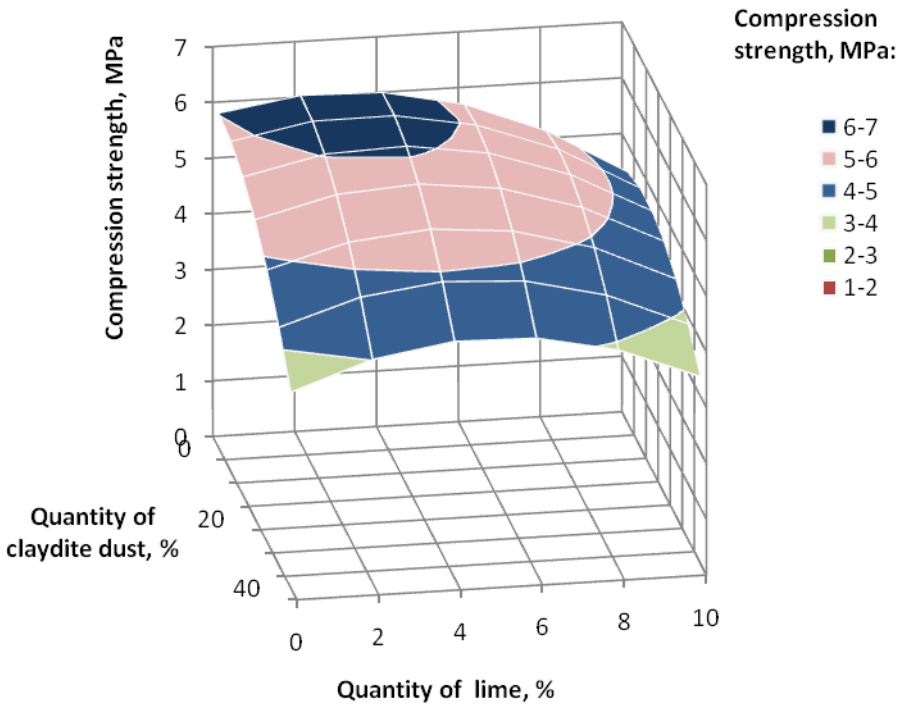


Fig. 2 The influence of complex hydraulic additive's components – claydite dust and lime – on compression strength of mortars on the basis of gypsum plaster dry mixes.

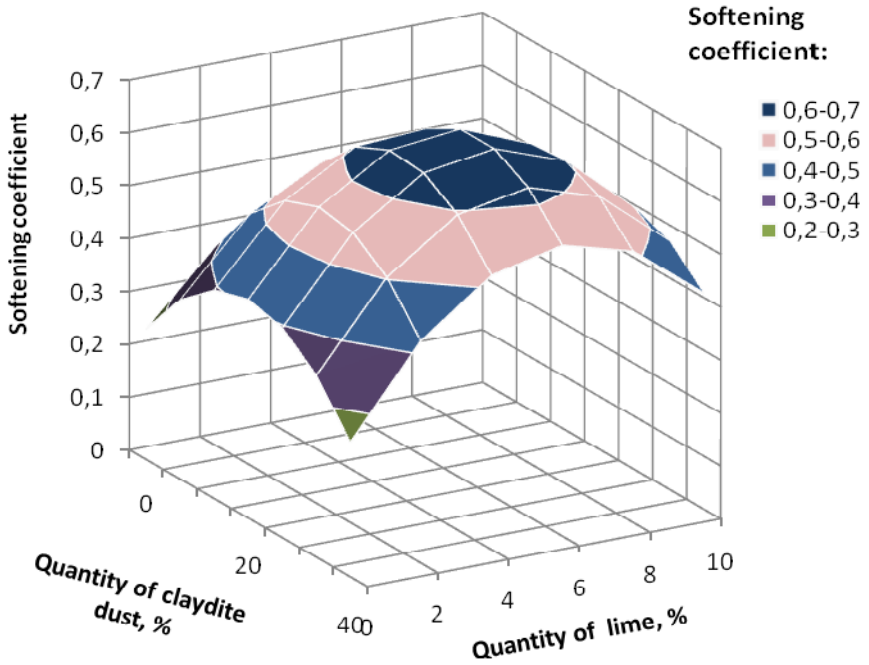


Fig. 3 The influence of complex hydraulic additive's components – claydite dust and lime – on softening coefficient of mortars on the basis of gypsum plaster dry mixes.

There is an area of optimum values of a complex hydraulic additive components quantity, at which the maximum values of compression strength and softening coefficient are reached.

The maximum indicators of compression strength, exceeding 5 MPa, and softening coefficient, exceeding 0,6 and corresponding to materials with increased water resistance, are reached at the maintenance of a claydite dust 20-30 w.% and lime – 4-6 w.%.

The increase of the maintenance of a lime over 6% and a claydite dust over 30% as a part of a complex hydraulic additive causes decrease of strength and softening coefficient, because of gradual increase in mixture's water requirement.

The main physico-technical properties of gypsum plaster dry mixes are presented in the table.

Table The main physico-technical properties of gypsum plaster dry mixes with increased water resistance

Properties	Indicators of properties	Average indicators of industrial analogues
Initial set, min	30 - 90	30-120
Water retention, %	98	not less than 95
Compression strength, MPa	5 - 7	4-7
Adhesion to the base, MPa	0,5 - 0,6	0,4 - 0,8
Softening coefficient	0,65 - 0,7	0,3 - 0,45

In terms of basic physico-technical parameters gypsum plaster mixes of increased water-resistance meet the regulatory requirements and meet or exceed the existing analogues.

Conclusion

Thus, as a result of our researches mathematical models describing the effect of complex hydraulic additive components – claydate dust and lime - on the basic physico-technical properties of gypsum plaster mortars have been obtained.
Developed structures have the following physico-technical properties: compression strength – 5-7 MPa, adhesion to the base – 0,5-0,6 MPa, softening coefficient – 0,65-0,7 and they are cost competitive compared to standard recipes thanks to their part of the water-retaining additives – PEO of local production instead of more expensive imported water-retaining additives and active mineral additives – building industry waste – claydite dust while reducing the consumption of more expensive gypsum.

References

/1/ Gypsum materials and products (production and use). Reference. A.V.Ferronskaya. - M.: Publishing house ACB, P. 488.
/2/ Volzhensky A. V., Rogovoi M. I., Stambulko V. I. Sheetrock and gypsumslag binding materials and products, M.: Gosstroyizdat, 1960. – P.162.
/3/ Bazhenov Y.M., Korovyakov V.F., Denisov G.A. Technology of dry mixes. - M: Publishing house ACB, 2003. – P.96.
/4/ The research work report. Inv. № 02840916932. Parfenov V.I. and oth. The development of gypsum concrete block construction for increased durability of housing civil engeneering. Ufa oil institute. – Ufa., 1983. – P.108.

Author:

Dr. Khaliullin Marat
Kazan State University of Architecture and Engineering
Zelenaya St., 1,
Kazan,420043, Russia,
e-mail: snxm2@bk.ru

Dr. Rakhimov Ravil
Kazan State University of Architecture and Engineering
Zelenaya St., 1,
Kazan,420043, Russia,
e-mail: snxm2@bk.ru

Gayfullin Albert
Kazan State University of Architecture and Engineering
Zelenaya St., 1,
Kazan,420043, Russia,
e-mail: gaifi@list.ru